

XP-002206157

P.D. CO-DO-DO	2
P. 1-2	

1/1 - (C) FILE HCAPLUS

STN CA Caesar accession number : 1306

AN - 1999:183868 HCAPLUS

DN - 130:253304

TI - Lamellar inorganic-containing polymer films with good transparency,
modulus and dimensional stability

IN - Suzuki, Noriyuki

PA - Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd., Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 19 pp.

CODEN: JKXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

IC - ICM C08L067/02

ICS C08J005/18;C08K3/34;C08K5/54;C08K9/06;C08L69/00;

B29C055-14; B29K067-00; B29K069-00; B29K105-16; B29L007-00

CC - 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)

FAN.CNT 1

PATENT NO. KIND DATE APPLICATION NO. DATE

PN - JP11071509 A 19990316 JP 1998-182189 19980629 <--

PR - JP 1997-176110 19970701

AB - The films are made from polyesters or polycarbonates and contain lamellar silane-clay composites which are obtained by introducing silane $YnSiX_{4-n}$ ($n = 0-3$; $Y = C1-25$ hydrocarbyl or its substituted groups; $X =$ hydrolyzable group or/and OH) into swellable silicate salts and have layer thickness of <300 .ANG.. Pipetting A-1120 [γ -(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilane] into a dispersion of montmorillonite in water and mixing at pH 3.0 gave a composite in dispersion, which was combined with ethylene glycol, mixed and heated to remove water and give a dispersion contg. the composite and ethylene glycol. Adding the dispersion to a PET polyester prepolymer depolymd. to logarithmic viscosity of 0.11 dL/g at 230-250.degree., heating to 280.degree., and removing residual ethylene glycol gave a filled resin. Extrusion molded and biaxially-oriented film from the resin had good O barrier property, low haze and good tensile modulus.

ST - alkoxysilane clay mineral composite filled plastic film;
montmorillonite silane composite filled plastic film; transparency plastic film silane composite filled; modulus plastic film silane composite filled; dimensional stability plastic film silane composite filled; polyester film silane silicate composite filled; lamellar composite filled plastic film; polycarbonate film silane silicate composite filled

IT - Fillers

(clay; in manuf. of lamellar inorg.-contg. polymer films with good transparency, modulus and dimensional stability)

IT - Mica-group minerals, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(composite fillers with alkoxysilanes; in manuf. of lamellar

- inorg.-contg. polymer films with good transparency, modulus and dimensional stability)
- IT - Silicates, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (composite fillers with alkoxysilanes; manuf. of lamellar inorg.-contg. polymer films with good transparency, modulus and dimensional stability)
- IT - Clays
 (fillers; in manuf. of lamellar inorg.-contg. polymer films with good transparency, modulus and dimensional stability)
- IT - Polycarbonates, uses
 Polyesters, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (films; manuf. of lamellar inorg.-contg. polymer films with good transparency, modulus and dimensional stability)
- IT - Fillers
 Plastic films
 Transparent films
 (manuf. of lamellar inorg.-contg. polymer films with good transparency, modulus and dimensional stability)
- IT - Polyesters, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (manuf. of lamellar inorg.-contg. polymer films with good transparency, modulus and dimensional stability)
- IT - Composites
 (silane-silicate lamellar fillers; manuf. of lamellar inorg.-contg. polymer films with good transparency, modulus and dimensional stability)
- IT - 1318-93-0, Montmorillonite, uses 12173-47-6, Hectorite
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (composite fillers with alkoxysilanes; in manuf. of lamellar inorg.-contg. polymer films with good transparency, modulus and dimensional stability)
- IT - 1760-24-3, A-1120 98358-37-3, A 1230
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (composite fillers with clay minerals; in manuf. of lamellar inorg.-contg. polymer films with good transparency, modulus and dimensional stability)
- IT - 25038-59-9P, PET polyester, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (manuf. of lamellar inorg.-contg. polymer films with good transparency, modulus and dimensional stability)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71509

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34
		5/54
		9/06

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-182189

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月29日

(31) 優先権主張番号 特願平9-176110

(32) 優先日 平9 (1997) 7月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 鈴木 紀之

大阪府摂津市島崎西5-5-32-B504

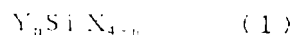
(54) 【発明の名称】 層状無機物含有樹脂フィルム

(57) 【要約】

【課題】 透明性や表面性を損なうことなく、弾性率や寸法安定性および気体透過性が改善されたポリエステル樹脂フィルムまたはポリカーボネート樹脂フィルムを提供する。

【解決手段】 ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂およびシラン粘土複合体を含む樹脂フィルムであって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式

(1)



(ただし、nは0～3の整数であり、Yは、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、Nは加水分解性基および、または水酸基である。n個のY、4-n個のNは、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、フィルム中のシラン粘土複合体の平均層厚が300Å以下である、層状無機物含有樹脂フィルムとする

【特許請求の範囲】

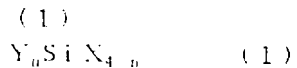
【請求項1】ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂およびシラン粘土複合体を含む樹脂フィルムであって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式



(ただし、nは0～3の整数であり、Yは、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、Xは加水分解性基およびまたは水酸基である。n個のY、4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、かつシラン粘土複合体の平均層厚が300Å以下である、層状無機物含有樹脂フィルム。

【請求項2】フィルム中のシラン粘土複合体の最大層厚が1000Å以下である、請求項1に記載の層状無機物含有樹脂フィルム。

【請求項3】ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂およびシラン粘土複合体を含む樹脂フィルムであって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式



(ただし、nは0～3の整数であり、Yは、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、Xは加水分解性基およびまたは水酸基である。n個のY、4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、フィルム中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比(層長さ/層厚の比)が10～300であり、かつ[N]値が30以上であり、ここで[N]値が、フィルムの面積100μm²中に存在する、シラン粘土複合体の単位比率当たりの粒子数であると定義される、層状無機物含有樹脂フィルム。

【請求項4】[N]値が30以上であり、ここで[N]値が、フィルムの面積100μm²中に存在する、シラン粘土複合体の単位比率当たりの粒子数であると定義される、請求項1に記載の層状無機物含有樹脂フィルム。

【請求項5】フィルム中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比(層長さ/層厚の比)が10～300である、請求項1に記載の層状無機物含有樹脂フィルム。

【請求項6】層状無機物含有樹脂フィルムが、(A)シラン粘土複合体と分散媒を含む粘土分散体を調製する工程、(B)ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂の重合性アレポリマーと上記の粘土分散体とを混合する工程、(C)重合性アレポリマーを重合する工程から得られる樹脂組成物をフィルム化することによって得られる、請求項1、2、3、4または5に記載の層状無機物含有樹脂フィルム。

【請求項7】工程(A)で得られる粘土分散体中のシラ

ン粘土複合体の底面間隔が、膨潤性ケイ酸塩の底面間隔の4倍以上であることを特徴とする、請求項6に記載の層状無機物含有樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂およびシラン粘土複合体を含む層状無機物含有樹脂フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリアリレート等のポリエステル系の樹脂やビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート等のポリカーボネート樹脂は、耐熱性、機械物性、透明性、ガスバリア性等に優れているため、フィルム材料として、磁気記録テープ基材、食品包材、ディスプレイ、医療用滅菌包装、液晶基盤等、幅広い分野で利用されている。このようなフィルム材料の需要が高まるに伴い、前記フィルムの透明性や表面平滑性を維持したまま、弾性率や寸法安定性およびガスバリア性等の改良が望まれている。フィルムの透明性を維持しながら機械物性を高める技術としては、各種無機粒子を添加する種々の技術(特開平5-222273号、特開平4-41534号、特開平3-76747号、特開平5-171013号公報等)が開示されているが、上記技術では改良効果は決して充分なものではない。また、無機粒子を用いる技術としては、国際公開公報95-06090号、米国特許5514734号、国際公開公報93-04118号、国際公開公報93-11190号に、樹脂の引張弾性率や水蒸気透過率を改良する目的で、シラン系化合物などの有機金属化合物等が結合し、平均層厚が約50Å以下であり、かつ最大層厚が約100Å以下である層状粒子等と樹脂マトリックスを含有する樹脂複合材料に関する発明が開示されている。上記技術によれば、カプロラクタムが共重合されたイソシアネートプロピルトリエトキシシラン他で処理したモンモリロナイトおよび樹脂マトリックスとしてナイロン6からなるナイロン6系フィルムが開示されており、該ナイロン6系フィルムの水蒸気透過率は、単独のナイロン6のフィルムに比べて改善されている。

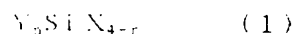
【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、樹脂マトリックスとして、ポリエステル系樹脂やポリカーボネート樹脂を用いたフィルムに関する技術は具体的には開示されていない。従って、透明性や表面平滑性が維持されたまま、弾性率や寸法安定性およびガスバリア性等が改良されたポリエステル樹脂フィルムまたはポリカーボネート樹脂フィルムの技術は実質的には提供されていないのが現状であり、本発明の目的は、このような従来の問題を解決することにある。

【0004】

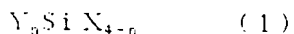
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成する為鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち、膨潤性ケイ酸塩の単位層同士を分離劈開し、1つの膨潤性ケイ酸塩の凝集粒子を非常に多数の極微小な薄板状の粒子に細分化して調製される薄板状のシラン粘土複合体が、ポリエステル樹脂フィルムまたはポリカーボネート樹脂フィルム中に含有されることによって得られる、層状無機物含有樹脂フィルムである。

【0005】本発明によれば、請求項1の層状無機物含有樹脂フィルムは、ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂およびシラン粘土複合体を含む樹脂フィルムであって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式(1)



(ただし、nは0～3の整数であり、Yは、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、Xは加水分解性基および、または水酸基である。n個のY、4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、かつシラン粘土複合体の平均層厚が300Å以下である。

【0006】請求項2の層状無機物含有樹脂フィルムは、請求項1に記載の層状無機物含有樹脂フィルムにおいて、フィルム中のシラン粘土複合体の最大層厚が1000Å以下である。請求項3の層状無機物含有樹脂フィルムは、ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂およびシラン粘土複合体を含む樹脂フィルムであって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式(1)



(ただし、nは0～3の整数であり、Yは、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、Xは加水分解性基および、または水酸基である。n個のY、4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、フィルム中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比(層長さ/層厚の比)が10～300であり、かつ[N]値が30以上であり、ここで[N]値が、フィルム面積100μm²中に存在する、シラン粘土複合体の単位比率当たりの粒子数であると定義される。

【0007】請求項4の層状無機物含有樹脂フィルムは、請求項1に記載の層状無機物含有樹脂フィルムにおいて、[N]値が30以上であり、ここで[N]値が、フィルム面積100μm²中に存在する、シラン粘土複合体の単位比率当たりの粒子数であると定義される。請求項5の層状無機物含有樹脂フィルムは、請求項1に記載の層状無機物含有樹脂フィルムにおいて、フィルム中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比(層長さ/層厚の比)が10～300である。

【0008】請求項6の層状無機物含有樹脂フィルム

は、請求項1、2、3、4または5に記載の層状無機物含有樹脂フィルムにおいて、(A)シラン粘土複合体と分散媒を含む粘土分散体を調製する工程、(B)ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーと上記の粘土分散体とを混合する工程、(C)重合性プレポリマーを重合する工程から得られる樹脂組成物をフィルム化することによって得られる。

【0009】請求項7に記載の層状無機物含有樹脂フィルムは、請求項6に記載の樹脂フィルムにおいて、工程(A)で得られる粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔が、膨潤性ケイ酸塩の底面間隔の4倍以上である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および、またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および、またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる従来公知の任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。

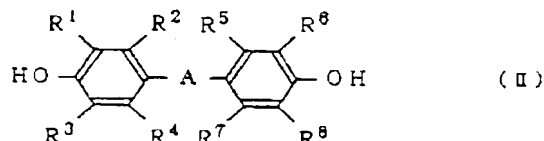
【0011】前記主成分とすると、酸成分又はジオール成分中に占めるそれぞれの割合が80%以上、さらには90%以上であることを意図し、上限は100%である。上記の芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸等が挙げられ、これらの置換体(例えば、メチルイソフタル酸等のアルキル基置換体など)や誘導体(テレフタル酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル等のようなアルキルエステル化合物など)も使用し得る。また、p-オキシ安息香酸及びp-ヒドロキシエトキシ安息香酸のようなオキシ酸及びこれらのエステル形成性誘導体も使用し得る。これらのモノマーの内の2種以上を混合して用いても良い。得られるポリエステル樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸等のような脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用し得る。

【0012】上記酸成分の中では、得られるポリエステル樹脂の結晶性や強度、弾性率の点から、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。また、上記のグリコール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール等のような脂肪族グリコール、1,4-シク

ロヘキサンジメタノール等のような脂環式グリコール
1, 4-フェニレンジオキシジメタノールのような芳香
族ジオールや、下記一般式(2)

【0013】

【化1】



【0014】(式中、-A-は、-O-、-S-、-S
O-、-SO₂-、-CO-、炭素数1~20のアルキ
レン基または炭素数6~20のアルキリデン基、R1、
R2、R3、R4、R5、R6、R7およびR8はいずれも
水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~5の1価の炭
化水素基であり、それらはそれぞれ異なっても良
い。)で表されるビスフェノール化合物、例えば、2,
2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビス
フェノールA」)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メ
タン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタ
ン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,
3, 5-トリメチルシクロヘキサンの混合物の反応から得ら
れるポリアリレート、イソフタル酸と2, 2-ビス(4-ヒ
ドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリ
レート、テレフタル酸とイソフタル酸の混合物お
よび2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
と1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3,
5-トリメチルシクロヘキサンの混合物の反応から得ら
れるポリアリレート、イソフタル酸と2, 5-ナフタレ
ンジカルボン酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒ
ドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリ
レート、イソフタル酸と2, 5-ナフタレンジカルボン
酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェ
ニル)プロパンと1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェ
ニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの混合物
の反応から得られるポリアリレートなどが挙げられる。
また、これらの樹脂の製造に使用される酸成分および
またはジオール成分を2種以上用いて製造した共重合ポ
リエステルが挙げられる。

【0015】前記ジオール成分の中では、取り扱い性お
よび得られるポリエステル樹脂の強度、弾性率等の点か
ら、エチレングリコール、ブチレングリコール、1, 4-
シクロヘキサンジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒ
ドロキシフェニル)プロパンが好ましい。熱可塑性ポリ

エステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタ
レート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレン
テレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、
ポリシクロヘキサ-1, 4-ジメチルテレフタレー
ト、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフ
タレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナ
フタレート、ポリヘキサメチレンナフタレート、テレフ
タル酸と2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロ
パン(「ビスフェノールA」)の反応から得られるポリ
アリレート(例えばユニチカ(株)製、商品名: Uポリ
マー)、イソフタル酸と2, 2-ビス(4-ヒドロキシ
フェニル)プロパンの反応から得られるポリアリレート
(例えば、デュポン社製、商品名: アリロン)、テレフ
タル酸とイソフタル酸の混合物および2, 2-ビス(4-
ヒドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリ
アリレート、テレフタル酸とイソフタル酸の混合物お
よび2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
と1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3,
5-トリメチルシクロヘキサンの混合物の反応から得ら
れるポリアリレート、イソフタル酸と2, 5-ナフタレ
ンジカルボン酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒ
ドロキシフェニル)プロパンの反応から得られるポリアリ
レート、イソフタル酸と2, 5-ナフタレンジカルボン
酸の混合物および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェ
ニル)プロパンと1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェ
ニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの混合物
の反応から得られるポリアリレートなどが挙げられる。
また、これらの樹脂の製造に使用される酸成分および
またはジオール成分を2種以上用いて製造した共重合ポ
リエステルが挙げられる。

【0016】上記の熱可塑性ポリエステル樹脂は単独
で、または組成あるいは成分の異なるものと及びまたは
固有粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得
る。前記ポリエステル樹脂の中では、強度、弾性率、コ
スト等の点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブ
チレンテレフタレート、ポリシクロヘキサ-1, 4-
ジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレートな
らびにテレフタル酸及び又はイソフタル酸およびビス
フェノールAを用いた反応で得られるポリアリレートが
好ましい。

【0017】熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量は、フ
ェノール-テトラクロロエタン(5:5重量比)混合溶
媒を用いて、25℃で測定した固有粘度が0.3~2,
0(d1/g)のものが望ましい。固有粘度が0.3
(d1/g)未満である場合、得られるフィルムの機械
物性や耐衝撃性が低く、また、2.0(d1/g)より
大きい場合はフィルム化時の流動性が低下する。

【0018】本発明で用いられるポリカーボネート樹脂
には特に限定はなく、ビスフェノール化合物とホスゲン
との反応、またはビスフェノール化合物と炭酸ジエステ

ルとの反応により得られる従来公知の任意のポリカーボネート樹脂が使用され得る。前記ビスフェノール化合物としては、上記一般式(2)で表される化合物の他に、難燃性を高めるために、ベンゾトリアゾール基を有するビスフェノールを共重合させたポリマーも使用され得る。これらビスフェノール化合物の置換体や誘導体もまた使用し得る。これらビスフェノール化合物は単独で用いても良く、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0019】また、炭酸ジエステル化合物としては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート等のビスアルキルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ビス(2,4-ジクロロフェニル)カーボネート、ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)カーボネート、ビス(2-ニトロフェニル)カーボネート、ビス(2-シアノフェニル)カーボネート、ビス(4-メチルフェニル)カーボネート、ビス(3-メチルフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネート等のビスアリールカーボネート等が挙げられる。

【0020】ポリカーボネート樹脂の具体例としては、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン型ポリカーボネート樹脂、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン型ポリカーボネート、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン型ポリカーボネート、4,4'-ジヒドロキシフェニルエーテル型ポリカーボネート、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド型ポリカーボネート、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン型ポリカーボネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン型ポリカーボネート、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニルスルホン)ヘンゼン等が挙げられる。それらは単独、または2種以上組み合わせて使用しても良い。

【0021】前記ポリカーボネート樹脂は単独で使用しても良く、また、構成成分やその比率が異なるもの及び(または)分子量の異なるものを2種以上組み合わせて使用しても良い。前記ポリカーボネート樹脂の中では、強度や弾性率およびコストの点から、ビスフェノールA型ポリカーボネートが好ましい。

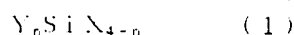
【0022】ポリカーボネート(PC)樹脂の粘度平均分子量(M_v)は、10000~200000であり、好ましくは20000~120000である。粘度平均分子量が10000未満である場合、得られる樹脂フィルムの強度が低下する傾向があり、また、200000より大きい場合、溶液流延時の流動性等の加工性に問題が生じる傾向がある。

【0023】尚、粘度平均分子量は測定温度25℃で求めたポリカーボネート樹脂のクロロホルム溶液等の極限粘度を、マーク-ハウインク-坂田(Mark-Houwink-Sakurada)の式に代入して計算する事

により求められる。該式の各種係数は、ポリマーハンドブック第3改訂版ウイリー著(1989年)(Polymer Handbook 3rd Ed. Wiley, 1989)の7~23ページに記載されているものである。

【0024】本発明の層状無機物含有樹脂フィルムには、樹脂成分として、熱可塑性ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂が使用される。熱可塑性ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂はそれぞれ、用途や目的に応じて使用される。耐熱性やコストという点では、熱可塑性ポリエステル樹脂を用いることが好ましく、耐衝撃性、耐熱性、耐寒性、耐候性、保香性という点ではポリカーボネート樹脂を使用することが好ましい。

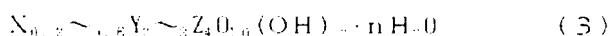
【0025】本発明で用いられるシラン粘上複合体とは、膨潤性ケイ酸塩に下記一般式(1)



(ただし、nは0~3の整数であり、Yは、炭素数1~25の炭化水素基、及び炭素数1~25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、Xは加水分解性基およびまたは水酸基である。n個のY、4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入されているものである。

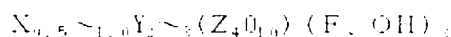
【0026】上記の膨潤性ケイ酸塩は、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから成り、その例としては、例えば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などが挙げられる。膨潤性ケイ酸塩としてスメクタイト族粘土および膨潤性雲母を使用する場合には、本発明の層状無機物含有樹脂フィルムにおける膨潤性ケイ酸塩の分散性、入手の容易さ及びフィルムの物性改善の点から好ましい。

【0027】前記のスメクタイト族粘土は下記一般式(3)



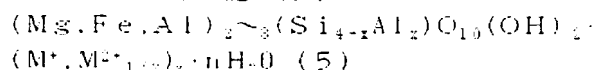
(ただし、NはK、Na、1~2Ca、及び1~2Mgから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、及びCrから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、及びAlから成る群より選ばれる1種以上である。尚、H₂Oは層間イオンと結合している水分子を表すが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する。)で表される。天然または合成されたものである。該スメクタイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、鉄サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト及びベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記スメクタイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約10~17Åであり、凝集状態でのスメクタイト族粘土の平均粒径はおおよそ1000Å~100000Åである。

【0028】また、前記の膨潤性雲母は下記一般式



(ただし、NはLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、及びSrから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Ni、Mn、Al、及びLiから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、Ge、Al、Fe、及びBから成る群より選ばれる1種以上である。)で表される、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナトリウム型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。下記のパーミキュライト類相当品等も使用し得る。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17Åであり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約1000~1000000Åである。

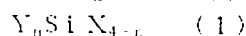
【0029】前記パーミキュライトには三八面体型と二八面体型があり、下記一般式(5)



(ただし、MはNa及びMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x=0.6\sim0.9$ 、 $n=3.5\sim5$ である)で表されるものが挙げられる。前記パーミキュライトの初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17Åであり、凝集状態でのパーミキュライトの平均粒径は約1000~5000000Åである。

【0030】膨潤性ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらの内では、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、本発明の層状無機物含有樹脂フィルム中での分散性、入手の容易さ及びフィルムの物性改善効果の点から好ましい。

【0031】膨潤性ケイ酸塩の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。膨潤性ケイ酸塩に導入されるシラン系化合物とは、通常一般に用いられる任意のものが使用され得、下記一般式(1)



で表されるものである。一般式(1)中のnは0~3の整数であり、Yは、置換基を有していても良い炭素数1~25の炭化水素基である。炭素数1~25の炭化水素基が置換基を有する場合の置換基の例としては、例えばエステル結合で結合している基、エーテル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホン基結合で結合している基、スルフィニル結

(4)

(4)

合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらの内の1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。Xは加水分解性基および(または)水酸基であり、該加水分解性基の例としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、ケトオキシム基、アシルオキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、ハロゲン原子よりなる群から選択される1種以上である。一般式(1)中、nまたは4-nが2以上の場合、n個のYまたは4-n個のXはそれぞれ同種でも異種でも良い。

【0032】本明細書において炭化水素基とは、直鎖または分岐鎖(すなわち側鎖を有する)の飽和または不飽和の一個または多価の脂肪族炭化水素基、および芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基を意味し、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基等が挙げられる。本明細書において、「アルキル基」という場合は、特に指示が無い限り「アルキレン基」等の多価の炭化水素基を包含することを意図する。同様にアルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、及びシクロアルキル基は、それぞれアルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、及びシクロアルキレン基等を包含する。

【0033】上記一般式(1)において、Yが炭素数1~25の炭化水素基である場合の例としては、デシルトリメトキシシランの様に直鎖長鎖アルキル基を有するもの、メチルトリメトキシシランの様に低級アルキル基を有するもの、2-ヘキセニルトリメトキシシランの様に不飽和炭化水素基を有するもの、2-エチルヘキシルトリメトキシシランの様に側鎖を有するアルキル基を有するもの、フェニルトリエトキシシランの様にフェニル基を有するもの、3-β-ナフチルプロピルトリメトキシシランの様にナフチル基を有するもの、及びp-ビニルベンジルトリメトキシシランの様にアラルキル基を有するものが挙げられる。Yが炭素数1~25の炭化水素基の中でも特にビニル基を有する基である場合の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、及びビニルトリアセトキシシランが挙げられる。Yがエステル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがエーテル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、γ-ボリオキシエチレンプロピルトリメトキシシラン、及び2-エトキシエチルトリメトキシシランが挙げられる。Yがエポキシ基で置換されている基である場合の例としては、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがアミノ基で置換されている基である場合の例としては、γ-アミノ

フロビトリメトキシシラン、アークロロアミノエチルアミノフロビトリメトキシシラン、及びアークロロフロビトリメトキシシランが挙げられる。Yが末端にカルボニル基を有する基で置換されている基である場合の例としては、アークロロフロビトリエトキシシランが挙げられる。Yがメルカプト基で置換されている基である場合の例としては、アークロロフロビトリメトキシシランが挙げられる。Yがハロゲン原子で置換されている基である場合の例としては、アークロロフロビトリエトキシシランが挙げられる。Yがスルホニル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、アークロロフロビトリメトキシシランが挙げられる。Yがスルフィニル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、アークロロフロビトリメトキシシランが挙げられる。Yがニトロ基で置換されている基である場合の例としては、アークロロフロビトリエトキシシランが挙げられる。Yがニトロソ基で置換されている基である場合の例としては、アークロロフロビトリエトキシシランが挙げられる。Yがニトリル基で置換されている基である場合の例としては、アークロロフロビトリエトキシシラン及びアークロロフロビトリメトキシシランが挙げられる。Yがカルボキシ基で置換されている基である場合の例としては、アークロロフロビトリメトキシシランが挙げられる。前記以外にYが水酸基を有する基であるシラン系化合物もまた使用し得る。その様な例としては、N、N-ジ(ヒドロキシエチル)アミノ-3-プロビトリエトキシシランが挙げられる。水酸基はまたシラノール基(SiOH)の形であり得る。

【0034】上記のシラン系化合物の置換体、または誘導体もまた使用し得る。これらのシラン系化合物は、単独、又は2種以上組み合わせ使用され得る。シラン粘土複合体は、例えば、膨潤性ケイ酸塩を分散媒中で底面間隔を拡大させた後にシラン系化合物を添加する事により得られる。上記の分散媒とは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒を意図する。該極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド化合物、その他の溶媒であるジメチルスルホキシドやニトロリドン等が挙げられる。

【0035】これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせ用いても良い。膨潤性ケイ酸塩を分散媒中で底面間隔を拡大させることは、該膨潤性ケイ酸塩を該分散媒中で十分に攪拌して分散させる事により得る。拡大後の底面間隔は初期の膨潤性ケイ酸塩の

底面間隔に比べて、好ましくは3倍以上であり、更に好ましくは5倍以上である。上限値は特にない。ただし、底面間隔が約10倍以上に拡大すると、底面間隔の測定が困難になるが、この場合、膨潤性ケイ酸塩は実質的に単位層で存在する。

【0036】ここで、本明細書において、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔とは、分散媒に添加する前の、単位層が互いに積層し凝集状態である粒子状の膨潤性ケイ酸塩の底面間隔である事を意図する。底面間隔は小角X線回折法(SAXS)などで求めることが出来る。すなわち、分散媒と膨潤性ケイ酸塩を含む分散体におけるX線回折ピーク角値をSAXSで測定し、該ピーク角値をBraggの式に当てはめて算出することにより底面間隔を求め得る。

【0037】膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を効率的に拡大させるためには、数千rpm以上で攪拌するか、以下に示す物理的な外力を加える方法が挙げられる。物理的な外力は、一般に行われるフイラーの湿式微粉砕方法を用いることによって加えられ得る。一般的なフイラーの湿式微粉砕方法としては、例えば、硬質粒子を利用する方法が挙げられる。この方法では、硬質粒子と膨潤性ケイ酸塩と任意の溶媒とを混合して攪拌し、硬質粒子と膨潤性ケイ酸塩との物理的な衝突によって、膨潤性ケイ酸塩を分離させる。通常用いられる硬質粒子はフイラー粉砕用ビーズであり、例えば、ガラスビーズまたはジルコニアビーズ等が挙げられる。これら粉砕用ビーズは、膨潤性ケイ酸塩の硬度、または攪拌機の材質を考慮して選択され、上述したガラスまたはジルコニアに限定されない。その粒径もまた、膨潤性ケイ酸塩のサイズなどを考慮して決定されるために概に数値で限定されるものではないが、直径0.1~6.0mmの範囲にあるものが好ましい。ここで用いる溶媒は特に限定されないが、例えば、上記の分散媒が好ましい。

【0038】上記のように、膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を拡大して、凝集状態であった層を劈開してばらばらにし、個々独立に存在させた後にシラン系化合物を添加して攪拌する。この様に、劈開された膨潤性ケイ酸塩の層の表面に該シラン系化合物を導入する事によってシラン粘土複合体が得られる。シラン系化合物の導入は、分散媒を用いる方法の場合は、底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩と分散媒を含む分散体中にシラン系化合物を添加して攪拌することにより行われ得る。シラン系化合物をより効率的に導入したい場合は、攪拌の回転数を1000rpm以上、好ましくは1500rpm以上、より好ましくは2000rpm以上にするか、あるいは湿式ミルなどを用いて500(1/s)以上、好ましくは1000(1/s)以上、より好ましくは1500(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は約25000rpmであり、剪断速度の上限値は約50000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行

ったり、剪断を加えても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で撹拌を行う必要はない。

【0039】物理的外力を用いる方法の場合、膨潤性ケイ酸塩に物理的外力を加えながら（例えば、湿式粉碎しながら）そこにシラン系化合物を加えることによって、シラン系化合物を導入し得る。あるいは、物理的外力によって底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩を分散媒に加え、上記の分散媒を用いる方法の場合と同様に、そこにシラン系化合物を添加することによって、シラン系化合物を膨潤性ケイ酸塩に導入することもできる。

【0040】膨潤性ケイ酸塩のシラン系化合物の導入は、底面間隔が拡大した膨潤性ケイ酸塩の表面に存在する水酸基と、シラン系化合物の加水分解性基および（または）水酸基とが反応する事によって、膨潤性ケイ酸塩の中にシラン系化合物が導入され得る。膨潤性ケイ酸塩中に導入されたシラン系化合物がさらに水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、あるいはビニル基などの様な反応活性な官能基を有している場合、この様な反応活性基と反応できる化合物を更に添加して、この化合物をこの反応活性基と反応させることも可能である。この様にして膨潤性ケイ酸塩に導入されたシラン系化合物の官能基鎖の鎖長を長くしたり、極性を変えることができる。この場合、添加される化合物としては上記のシラン系化合物自体も用いられ得るが、それらに限定されることなく、目的に応じて任意の化合物が用いられ得、例えば、エポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物、及び水酸基含有化合物等が挙げられる。

【0041】反応は室温で充分に進行するが、必要に応じて加温しても良い。加温時の最高温度は用いるシラン系化合物の分解温度未満であり、かつ分散媒の沸点未満で有れば任意に設定されうる。シラン系化合物の使用量は、粘土分散体におけるシラン粘土複合体の分散性、シラン粘土複合体と樹脂との親和性、フィルム中でのシラン粘土複合体の分散性が十分に高まるように調整し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のシラン系化合物を併用し得る。従って、シラン系化合物の添加量は一概に数値で限定されるものではないが、膨潤性ケイ酸塩100重量部に対して、0.1から200重量部であり、好ましくは0.2から180重量部であり、より好ましくは0.3から160重量部であり、更に好ましくは0.4から140重量部であり、特に好ましくは0.5から120重量部である。シラン系化合物の量が0.1重量部未満であると得られるシラン粘土複合体の微分散化効果が充分で無くなる傾向がある。また、200重量部以上では効果が変わらないので、200重量部より多く添加する必要はない。

【0042】上記のようにして得られるシラン粘土複合体の底面間隔は、導入されたシラン系化合物の存在によ

り、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて拡大し得る。例えば、分散媒中に分散されて底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩は、シラン系化合物を導入しない場合、分散媒を除去すると再び層同士が凝集した状態に戻るが、本発明によれば、底面間隔を拡大した後にシラン系化合物を導入することによって、分散媒を除去した後も、得られるシラン粘土複合体は層同士が凝集することなく底面間隔が拡大された状態で存在し得る。シラン粘土複合体の底面間隔は膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて、1.3倍以上、好ましくは1.5倍以上、更に好ましくは1.7倍以上、特に好ましくは2倍以上拡大している。このように、シラン系化合物が導入されることにより、および底面間隔が拡大されることにより、シラン粘土複合体と樹脂との親和性を高めることができる。

【0043】ここで、シラン系化合物が膨潤性ケイ酸塩に導入された事は種々の方法で確認し得る。確認の方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。まず、テトラヒドロフランやクロロホルムなどの有機溶剤を用いてシラン粘土複合体を洗浄する事によって、単に吸着しているシラン系化合物を洗浄し除去する。洗浄後のシラン粘土複合体を乳鉢などで粉体状にしたのち充分に乾燥する。次いで、シラン粘土複合体を粉末状の臭化カリウム(KBr)等のような窓材質と所定の比率で充分に混合して加圧錠剤化し、フーリエ変換(FT)-IRを用い、透過法等により、シラン系化合物に由来する吸収帯を測定する。より正確に測定することが所望される場合は、あるいは導入されたシラン系化合物量が少ない場合には、充分に乾燥した粉末状のシラン粘土複合体をそのまま拡散反射法(DRIFT)で測定することが望ましい。

【0044】また、シラン粘土複合体の底面間隔が膨潤性ケイ酸塩よりも拡大している事は、種々の方法で確認し得る。確認の方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。すなわち、上記と同様にして、吸着しているシラン系化合物を有機溶媒で洗浄してシラン粘土複合体から除去し、乾燥した後に、小角X線回折法(SAXS)などで確認し得る。この方法では、粉末状のシラン粘土複合体の(001)面に由来するX線回折ピーク角値をSAXSで測定し、Eraggの式に当てはめて算出することにより底面間隔を求め得る。同様に初期の膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を測定し、この両者を比較することにより底面間隔の拡大を確認し得る。

【0045】前記のように、有機溶剤で洗浄した後に、添加したシラン系化合物に由来する吸収帯がFT-IR等で観測され、かつ底面間隔が原料の膨潤性ケイ酸塩よりも拡大していることをSAXS等で測定することにより、シラン粘土複合体が生成していることが判る。本発明の層状無機物含有樹脂フィルムにおいて、熱可塑性ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂から成る樹

脂成分100重量部に対するシラン粘土複合体の配合量は、0.001~12重量部、好ましくは0.003~10重量部、より好ましくは0.005~8重量部である。シラン粘土複合体の配合量が0.001重量部未満であると物性の改善効果が十分でない傾向にあり、12重量部をこえると、透明性や表面性が損なわれる傾向にある。

【0046】また、シラン粘土複合体に由来する層状無機物含有樹脂フィルムの灰分率が、代表的には0.001~10重量%、好ましくは0.003~8重量%、より好ましくは0.005~6重量%と成るように調製される。灰分率が0.001重量部未満であると物性の改善効果が十分でない傾向にあり、10重量%をこえると、透明性や表面性が損なわれる傾向にある。

【0047】本発明のポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂およびシラン粘土複合体を含む層状無機物含有樹脂フィルムの製造方法には特に制限はない。例えば、(A)シラン粘土複合体と分散媒を含む粘土分散体を調製する工程、(B)ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーと上記の粘土分散体とを混合する工程、(C)重合性プレポリマーを重合する工程から得られる樹脂組成物をフィルム化することによって得られる。

【0048】上記の工程(A)で用いられる分散媒とは、シラン粘土複合体の調製時に用いる分散媒と同様であり、すなわち、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒または水と該極性溶媒の混合溶媒を意図する。粘土分散体の調製方法は特に限定されず、例えば、シラン粘土複合体を調製した際に得られる、分散媒とシラン粘土複合体を含む系をそのまま用いる方法(直接法と称す)、または、シラン粘土複合体の調製時に用いた分散媒を他の所望の分散媒と置換する事により、新たに加えた分散媒とシラン粘土複合体を得る方法(置換法と称す)、あるいは、分散媒を除去して調製したシラン粘土複合体と所望の分散媒を十分に混合する方法等が挙げられる。シラン粘土複合体の分散性の点から、直接法および置換法が好ましい。

【0049】尚、混合を効率よく行うためには、攪拌の回転数は500rpm以上、あるいは300(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は25000rpmであり、剪断速度の上限値は500000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行っても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値より大きい値で攪拌を行う必要はない。

【0050】工程(A)で得られる粘土分散体に含まれるシラン粘土複合体は、膨潤性ケイ酸塩が有していたような初期の積層・凝集構造はほぼ完全に消失し、層同士の間隔が拡大していわゆる膨潤状態になる。膨潤状態を表す指標として底面間隔が用いられ得る。すなわち、上記の粘土分散体におけるシラン粘土複合体の底面間隔

は、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔の4倍以上であり、好ましくは5倍以上であり、更に好ましくは6倍以上である。底面間隔が4倍未満であると、本発明の層状無機物含有樹脂フィルムにおいてシラン粘土複合体が効率的に微分散しない傾向がある。

【0051】次に、工程(B)、すなわち、ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーと上記の粘土分散体とを混合する工程を行う。ここで、上記の重合性プレポリマーとは、重合性モノマーおよび低重合度体から選ばれる1種以上を意図する。ポリエステル樹脂の重合性モノマーとは、ジカルボン酸化合物および、またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および、またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分であり、ポリカーボネート樹脂の重合性モノマーとは、ビスフェノール化合物や炭酸ジエステル化合物およびホスゲンとを意図する。

【0052】また、低重合度体とは、上記重合性モノマーの反応により得られる縮合物であり、かつ、熔融状態においてシラン粘土複合体を含む粘土分散体が十分に均一分散できる程度の熔融粘度となる分子量を有するものを意味する。粘土分散体の均一分散性の点から、ポリエステル樹脂の低重合度体の対数粘度は0.4(d1/g)未満であり、好ましくは0.35(d1/g)以下であり、より好ましくは0.30(d1/g)以下であり、また、ポリカーボネート樹脂の低重合度体の粘度平均分子量(Mv)は10000未満であり、好ましくは8000以下であり、より好ましくは6000以下である。

【0053】上記の低重合度体を得る方法としては特に限定されない。ポリエステル樹脂の低重合度体を得る方法としては、例えば、グリコール化合物で芳香族ジカルボン酸をエステル化する方法、芳香族ジカルボン酸アルキルエステルとグリコール化合物をエステル交換する方法等、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、グリコール化合物またはそのエステル形成性誘導体とを縮合反応させて得る方法の他、熱可塑性ポリエステル樹脂の一部あるいは全部をグリコール化合物で解重合して得る方法も挙げられる。すなわち、例えば、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂とグリコール化合物の混合物を加熱し、150℃付近から熱可塑性ポリエステル樹脂の融点付近の温度範囲で解重合する方法、あるいは、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂を予め熱可塑性ポリエステル樹脂の融点以上で熔融状態とし、そこへグリコール化合物を添加・攪拌しながら解重合する方法などが挙げられる。また、ポリカーボネート樹脂の低重合度体を得る方法としては、例えば、ビスフェノール化合物と炭酸ジエステル化合物とをエステル交換する方法、ビスフェノール化合物とホスゲンとを界面重縮合反応する方法の他、ポリカーボネート樹脂の一部あるいは

全部を炭酸ジエステル化合物で解重合して得る方法等も挙げられる。

【0054】低重合度体を得る反応に必要な触媒は、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩およびアルコラートから成る群より選ばれる1種または2種以上である。粘土分散体と重合性プレポリマーとの混合の方法は特に限定されず、例えば、熔融状態または溶液にした重合性プレポリマーおよび粘土分散体を一括混合する方法や、熔融状態の重合性プレポリマーに粘土分散体を連続的に添加する方法が挙げられる。連続的に添加する場合、粘土分散体の添加速度は特に限定されないが重合性プレポリマー100重量部に対して、粘土分散体を0.02～4.0重量部、好ましくは0.03～3.8重量部、より好ましくは0.05～3.5重量部で連続的に添加する。

【0055】そして工程(C)、すなわち、重合性プレポリマーを重合する工程を行い得る。重合方法は特に限定されず、通常一般に行われるポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂の重合方法によってなし得る。その様な方法としては、例えば、重合性プレポリマーを熔融重縮合する方法、あるいは固相重合する方法が挙げられる。

【0056】本発明の層状無機物含有樹脂フィルムは、上記の工程(A)、(B)および(C)を行うことによって得られる樹脂組成物をフィルム化する事によって得られる。フィルム化の方法は特に限定されず、例えば延伸法、Tダイ押出法または溶液流延法などが挙げられる。上記のように、工程(A)、(B)および(C)によって得られる樹脂組成物をフィルム化する方法の他に、ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂を溶解し得る溶媒中に、予めシラン粘土複合体を分散させておき、次いでポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂を溶解して十分に混合した後に溶剤を除去する事によって得られる樹脂組成物をフィルム化する方法でもよい。

【0057】そのようにして得られる本発明の層状無機物含有樹脂フィルム中で分散しているシラン粘土複合体の構造は、配合前の膨潤性ケイ酸塩が有していたような、層が多数積層した μm サイズの凝集構造とは全く異なる。すなわち、マトリックス樹脂と親和性を有するシラン系化合物が導入され、かつ初期の膨潤性ケイ酸塩に比べて底面間隔が拡大されたシラン粘土複合体を用いることによって、層同士が劈開し、互いに独立して細分化する。その結果、シラン粘土複合体は樹脂フィルム中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、原料である膨潤性ケイ酸塩に比べて著しく増大する。このような薄板状のシラン粘土複合体の分散状態は以下に述べるアスペクト比(層長さ/層厚の比率)、分散粒子数、最大層厚および平均層厚で表現され得る。

【0058】まず、平均アスペクト比を、樹脂中に分散

したシラン粘土複合体の層長さ/層厚の比の数平均値であると定義すると、本発明の層状無機物含有樹脂フィルム中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比は10～300であり、好ましくは15～300であり、更に好ましくは20～300である。シラン粘土複合体平均アスペクト比が10未満であると、本発明の層状無機物含有樹脂フィルムの弾性率や寸法安定性への改善効果が十分に得られない場合がある。また、300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

【0059】また、[N]値を、樹脂フィルム面積100 μm^2 における、膨潤性ケイ酸塩の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すると、本発明の層状無機物含有樹脂フィルムにおけるシラン粘土複合体の[N]値は、30以上であり、好ましくは45以上であり、より好ましくは60以上である。上限値は特にないが、[N]値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、1000より大きくする必要はない。[N]値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、約50 μm ～100 μm 厚のフィルムをTEM等で撮影した像上で、面積が100 μm^2 の任意の領域に存在するシラン粘土複合体の粒子数を、用いた膨潤性ケイ酸塩の重量比率で除することによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域(面積は測定しておく)を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた膨潤性ケイ酸塩の重量比率で除し、面積100 μm^2 に換算した値を[N]値としてもよい。従って、[N]値は層状無機物含有樹脂フィルムのTEM写真等を用いることにより定量化できる。

【0060】また、平均層厚を、薄板状で分散したシラン粘土複合体の層厚みの数平均値であると定義すると、本発明の層状無機物含有樹脂フィルム中のシラン粘土複合体の平均層厚の上限値は300Å以下であり、好ましくは250Å以下であり、より好ましくは200Å以下である。平均層厚が300Åより大きいと、本発明の層状無機物含有樹脂フィルムの弾性率や寸法安定性への改良効果が十分に得られない場合がある。平均層厚の下限値は特に限定されないが、10Åより大きく、好ましくは30Åより大きく、より好ましくは50Åより大きい。

【0061】また、最大層厚を、本発明の層状無機物含有樹脂フィルム中に薄板状に分散したシラン粘土複合体の層厚みの最大値であると定義すると、シラン粘土複合体の最大層厚の上限値は、1000Å以下であり、好ましくは900Å以下であり、より好ましくは800Å以下である。最大層厚が1000Åより大きいと、本発明の層状無機物含有樹脂フィルムの表面性や透明性が損なわれる場合がある。シラン粘土複合体の最大層厚の下限値は特に限定されないが、10Åより大きく、好ましく

は500Åより大きく、より好ましくは1000Åより大きい。

【0062】本明細書において、層厚および層長さは顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。すなわち、いま仮に、X-Y面上に上記の樹脂フィルムを置いたと仮定する。上記のフィルムをX-Z面あるいはY-Z面と平行な面で薄片を切り出し、該薄片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4〜10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の象上に置いて、100個以上のシラン粘土複合体を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

【0063】本発明の層状無機物含有樹脂フィルムには、該フィルムの弾性率や透明性、表面性を損なわない程度であるならば、必要に応じて、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリサルフォン樹脂やポリフェニレンエーテル樹脂などの透明性熱可塑性樹脂、ポリブタジエン、ブタジエン・スチレン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 α -オレフィン系共重合体等のエラストマーを添加することができる。尚、マトリックス樹脂との親和性を得る目的で、前記のエラストマーは無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸化合物やグリシジルメタクリレートなどの不飽和エポキシ化合物などで変性されていても良い。

【0064】また、本発明の層状無機物含有樹脂フィルムには必要に応じて、滑剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候性付与剤、帯電防止剤などの添加剤を配合しても良い。本発明の層状無機物含有樹脂フィルムは、シラン粘土複合体を含有しない、他の任意のフィルムを積層させて積層フィルムとする事も可能である。

【0065】前記の積層フィルムを製造する方法はとくに限定されないが、例えば、本発明の層状無機物含有樹脂フィルムと他のフィルムを接着剤などで接着する方法、他のフィルム上で、本発明の層状無機物含有樹脂フィルムを流延法によって形成させる方法、また、逆に、本発明の層状無機物含有樹脂フィルム上で他のフィルムを流延法によって形成させる方法などが挙げられる。

【0066】本発明の層状無機物含有樹脂フィルム中ではシラン粘土複合体が非常に細かく、かつ薄い板状で均一分散していることから、透明性や表面平滑性を損なうことなく、弾性率や強度を改善することができる。本発明によって得られる樹脂フィルムは主に、磁気記録テープ、包装用フィルム、絶縁材料、食品用包装材料、医療用材料として用いることができる。

【0067】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなげら限定されるものではない。実施例、及び比較例で使用する主要原料を

以下にまとめて示す。尚、特に断らない場合は、原料の精製は行っていない。

(ポリエステル樹脂)

・PET：鐘紡(株)製のポリエチレンテレフタレート樹脂、商品名PEK2、対数粘度(η_{inh})=0.63

(dl/g)(以降、PETと称す)(重合性プレポリマー)

・テレフタル酸ジメチル：和光純薬(株)製、和光特級(以降、DMTと称す)

・2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル：和光純薬(株)製、和光1級(以降、NDCと称す)

・ビスヒドロキシエチルテレフタレート：日曹丸善ケミカル(株)製、NISSEO-BHEET(以降、BHEETと称す)

・PETをEGで解重合して得られたものを用いた。詳細は実施例中に示す

・二塩化イソフタルイル：和光純薬(株)製、和光規格品(以降、IPCと称す)

・二塩化テレフタルイル：和光純薬(株)製、和光1級(以降、TPCと称す)

・2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)：和光純薬(株)製、和光1級(以降、ビスフェノールAと称す)

・p-tert-ブチルフェノール：和光純薬(株)製、和光1級

・ジエチルカーボネート：ALDRICH製、試薬特級(以降、DECと称す)

(膨潤性ケイ酸塩)

・モンモリロナイトは山形県産の天然モンモリロナイト(底面間隔=13Å)を用いた。

・ヘクトライトはコープケミカル(株)製の合成スメクタイト：ルーセントライトSWN(底面間隔=13Å)を用いた(以降、ヘクトライトと称す)。

・膨潤性雲母は、タルク25.4gとケイフ化ナトリウム4.7gの微粉砕物を混合し、80°Cで加熱処理したものを用いた(底面間隔=12Å)。

(シラン系化合物)

・ γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン：日本ユニカー(株)製、A-1120(以降、A1120と称す)

・ γ -(ホリオキシエチレン)プロピルトリメトキシシラン：日本ユニカー(株)製、A-1230(以降、A1230と称す)

(分散媒)

・エチレングリコール：日本触媒(株)製、モノエチレングリコール(以降、EGと称す)

・塩化メチレン：和光純薬(株)製、和光特級

また、実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す

(PET-IR)シラン粘土複合体1.0gをテトラヒド

ロフラン (THF) 50 ml に添加し、24時間攪拌して吸着しているシラン系化合物を洗浄・除去した後、遠心分離を行い上澄みを分離した。この洗浄操作を3回繰り返した。洗浄後、十分に乾燥したシラン粘土複合体約1 mg と KBr 粉末約200 mg とを乳鉢を用いて十分に混合した後、卓上プレスを用いて測定用のKBrディスクを作製した。ついで赤外分光器 (島津製作所 (株) 製、S100M) を用いて透過法で測定した。検出器は液体窒素で冷却したMCT検出器を用い、分解能は4 cm^{-1} 、スキャン回数は100回とした。

(分散状態の測定) シラン粘土複合体に関しては、TEMを用いて以下のように行った。

【0068】厚み50~100 μm の樹脂フィルムを観察した。透過型電子顕微鏡 (日本電子 JEM-1200EX) を用い、加速電圧80 kV で倍率4万~100万倍でシラン粘土複合体の分散状態を観察撮影した。TEM写真において、100個以上の分散粒子が存在する領域を選択し、粒子数 ([N] 値)、層厚および層長を、目盛り付きの定規を用いた手計測または、必要に応じてインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。平均アスペクト比は個々のシラン粘土複合体の層長と層厚の比の数平均値とした。[N] 値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM像上で、選択した領域に存在するシラン粘土複合体の粒子数を求める。これとは別に、シラン粘土複合体に由来する樹脂フィルムの灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積100 μm^2 に換算した値を [N] 値とした。

【0069】平均層厚は個々のシラン粘土複合体の層厚の数平均値、最大層厚は個々のシラン粘土複合体の層厚の中で最大の値とした。分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適当である場合は、光学顕微鏡 (オリンパス光学 (株) 製の光学顕微鏡BH-2) を用いて上記と同様の方法で [N] 値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて260~270°Cで溶融させ、溶融状態のまま分散粒子の状態を測定した。

【0070】板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径・短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。

(小角X線回折法 (SAXS) による底面間隔の測定) X線発生装置 (理学電機 (株) 製、RU-200B) を用い、ターゲットCuK α 線、Niフィルター、電圧40 kV、電流200 mA、走査角 $2\theta = 0.2 \sim 16.0^\circ$ 、ステップ角 $= 0.02^\circ$ の測定条件で底面間隔を測定した。

【0071】底面間隔は、小角X線回折ピーク角値をBraggの式に代入して算出した。ただし、小角X線ピーク角値の確認が困難である場合は、層が十分に劈開して結晶性が実質的に消失したかあるいは、ピーク角値がおおよそ 0.8° 以下である為に確認が困難であるとみなし、底面間隔の評価結果としては100 Åとした。

(フィルム) サンコウ電子研究所 (株) 製の電磁式膜厚計: SP-1100Dを用いて、フィルムの膜厚を測定した。

(引張特性) JISK7127に従い、25°Cにおいて、引張速度500 mm/s での引張弾性率を測定した。

(熱線膨張係数) セイコー電子 (株) 製のSSC-5200およびTMA-120Cを用いて測定した。

(中心線粗さ) 東京精密 (株) 製の表面粗さ計: surfcom 1500Aを用いて、中心線粗さを測定した。

(ヘーズ (曇価)) 日本電色工業 (株) 製のヘーズ測定器: 濁度計A300を用いて、JISK7105に従ってフィルムのヘーズを測定した。

(酸素透過率) 日製産業 (株) 製の酸素透過率測定装置OXTRANを用いて、JISK7126に従って測定した。

(透湿度) 日製産業 (株) 製の透湿度測定装置PERMATRANを用いて、JISK7126に従って測定した。

(対数粘度) 得られたPETまたはPEN樹脂フィルムを乾燥 (140°C、4時間) した後、約100 mgを精秤して、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (1/1、重量比) 混合溶媒20 mlを加えて120°Cで溶解した。測定温度25°C、ウベローデ型粘度計、自動粘度測定装置 (ラウダ社製、ビスコイマー) を用いて溶液粘度の測定を行い、下記式から対数粘度 (η_{inh}) を求めた。

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \quad (C)$$

(ただし、式中、 t は溶液の値、 t_0 は混合溶媒のみの値、 C は濃度 (g/dl))

(GPC) クロロホルム約6 gにPAR樹脂フィルム約4 mgを溶解させた。0.5 μm フィルター (PTFE製) で濾過した後、カラム温度40°C、キャリアー溶媒クロロホルム、流量1 mL/分、インジェクション量10 μL の条件で、WATERS製GPC用いて測定を行い、ポリスチレン換算にて重量平均分子量 (M_w) を求めた。

(粘度平均分子量) 得られたPC樹脂フィルムを乾燥 (120°C、4時間) した後、約100 mgを精秤して、クロロホルム20 mlを加えて溶解した。測定温度25°C、ウベローデ型粘度計、自動粘度測定装置 (ラウダ社製、ビスコイマー) を用いて極限粘度 ($[\eta]$) を測定し、下記式から粘度平均分子量 (M_v) を算出した。

$$[\eta] = 1.2 \times 10^{-4} \cdot M_v^{0.74}$$

(極限粘度) 得られたPC樹脂フィルムを乾燥 (120°C、4時間) した後、約100 mgを精秤して、クロロホルム20 mlを加えて溶解した。測定温度25°C、ウベローデ型粘度計、自動粘度測定装置 (ラウダ社製、ビスコイマー) を用いて極限粘度 ($[\eta]$) を測定し、下記式から粘度平均分子量 (M_v) を算出した。

(極限粘度) 得られたPC樹脂フィルムを乾燥 (120°C、4時間) した後、約100 mgを精秤して、クロロホルム20 mlを加えて溶解した。測定温度25°C、ウベローデ型粘度計、自動粘度測定装置 (ラウダ社製、ビスコイマー) を用いて極限粘度 ($[\eta]$) を測定し、下記式から粘度平均分子量 (M_v) を算出した。

(極限粘度) 得られたPC樹脂フィルムを乾燥 (120°C、4時間) した後、約100 mgを精秤して、クロロホルム20 mlを加えて溶解した。測定温度25°C、ウベローデ型粘度計、自動粘度測定装置 (ラウダ社製、ビスコイマー) を用いて極限粘度 ($[\eta]$) を測定し、下記式から粘度平均分子量 (M_v) を算出した。

(極限粘度) 得られたPC樹脂フィルムを乾燥 (120°C、4時間) した後、約100 mgを精秤して、クロロホルム20 mlを加えて溶解した。測定温度25°C、ウベローデ型粘度計、自動粘度測定装置 (ラウダ社製、ビスコイマー) を用いて極限粘度 ($[\eta]$) を測定し、下記式から粘度平均分子量 (M_v) を算出した。

(灰分率)シラン粘土複合体(または膨潤性ケイ酸塩)に由来する。樹脂フィルム(膜厚105 μ m)の灰分率は、JISK7052に準じて測定した。

(製造例1~4)：膨潤性ケイ酸塩へのシラン系化合物の導入

3500gのイオン交換水に125gの膨潤性ケイ酸塩を加え、日本精機(株)製の湿式ミルを用いて5000rpm、5分間攪拌して分散させた。その後、簡易ビベットを用いて、下記のシラン系化合物を滴下してから更に攪拌する事によってシラン粘土複合体を調製した。シラン系化合物は、A1120(γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン)はそのまま用い、A1230(γ -ポリオキシエチレンプロピルトリメトキシシラン)は塩酸でpH3.0に調製した水で加水分解したものを用いた。

【0072】シラン粘土複合体の確認は、分散体から固形分を分離、乾燥、粉碎したものをSANSにより底面間隔を測定し、およびTHFで洗浄したもののFT-IRによりシラン系化合物に由来する官能基の吸収帯を測定することにより行った。結果は表1に示した。

(実施例1)製造例1で得られたA-Mo-水3600gに1800gのEGを加えて十分に混合し、温度約100~130℃で約4時間攪拌を行い水を除去する事によって、シラン粘土複合体およびEGを含む粘土分散体(A-Mo-EGと称す)を調製した。粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、 \sim 100Åであった。

【0073】粘土分散体の調製とは別に以下の操作を行った。蒸留管をとりつけた重合機に、2500gのPET、650gのEG、7.5gのヒンダードフェノール系安定剤(旭電化(株)製アデカスタブAO60、以降AO60と称す)を投入し、乾燥窒素気流下、反応温度180~240℃で約1時間30分攪拌して、過剰のEGを流出させながらPETの解重合を行った。解重合後、得られたPETプレポリマーの対数粘度は0.11(d1/g)であった。上記PETプレポリマーを230~250℃に保ち、100~180rpmで攪拌しながら、乾燥窒素気流下、1800gの粘土分散体A-Mo-EGを連続的に添加した。粘土分散体の添加速度は、約2000g/時間である。粘土分散体添加後、系を280℃に昇温しながら、使用したEGの70重量%以上を系外に除去した後、系を減圧(0.5~5.0torr)して熔融重合を行うことにより、シラン粘土複合体含有PET樹脂を得た。

【0074】得られたシラン粘土複合体含有PET樹脂を乾燥(130℃、5時間)した後、Tダイを有する押出機により280℃で押出を行い、急冷固化してアモルファスのシートを得た。得られたシートを、加熱ロールと冷却ロールの間で、80℃で縦方向に3.7倍、95℃で横方向に3.8倍延伸した。次いで、延伸後のフィルムを200℃で熱処理を行う事によって、シラン粘土

複合体を含有するPETフィルム(膜厚105 μ m)を得、評価した。評価結果を表2に示す。

(実施例2)製造例2で得られたE-Mo-水を粘土分散体として使用した。該粘土分散体におけるシラン粘土複合体の底面間隔は、 \sim 100Åであった。

【0075】3600gの粘土分散体E-Mo-水を80~90℃に加熱しながら、3300gのBHEETを加えて溶解させ、100~300rpmで攪拌し混合した。前記の混合物を、約120~140℃で約3時間かけて脱水した(微量の水を含む)。次いで、7.5gのAO60、及び重合触媒である三酸化アンチモン(Sb_2O_3 、以降 Sb_2O_3 と称す)0.45gを投入し、重合温度280℃、減圧度0.5~5.0torrで熔融重合を行うことにより、シラン粘土複合体含有PET樹脂を得た。

【0076】その後、実施例1と同様の方法でフィルム化する事によってシラン粘土複合体を含有するPETフィルム(膜厚101 μ m)を得、評価した。

(実施例3)製造例3で得られたA-He-水を粘土分散体として使用した。該粘土分散体におけるシラン粘土複合体の底面間隔は、 \sim 100Åであった。

【0077】粘土分散体E-Mo-水の代わりに、3600gの粘土分散体A-He-水を用いた以外は、実施例2と同様の方法でシラン粘土複合体含有PET樹脂を得た。その後、実施例1と同様の方法でフィルム化する事によってシラン粘土複合体を含有するPETフィルム(膜厚105 μ m)を得、評価した。

【0078】(実施例4)製造例4で得られたA-Mi-水3600gに1800gのEGを加えて十分に混合し、温度約100~130℃で約4時間攪拌を行い水を除去する事によって、シラン粘土複合体およびEGを含む粘土分散体(A-Mi-EGと称す)を調製した。粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、 \sim 100Åであった。

【0079】粘土分散体の調製とは別に以下の操作を行った。蒸留管、および精留塔をとりつけたオートクレープに、2500gのDMT、1600gのEG、7.5gのAO60および0.60gのチタンテトラブトキサイド($Ti(OBu)_4$)を投入し、反応温度約150~190℃で約3時間攪拌して、DMTとEGをエステル交換させ、PETプレポリマーを調製した。該プレポリマーの対数粘度は0.06(d1/g)であった。上記PETプレポリマーを230~250℃に保ち、100~180rpmで攪拌しながら、乾燥窒素気流下、1800gの粘土分散体A-Mi-EGを連続的に添加した。粘土分散体の添加速度は、約2000g/時間である。粘土分散体添加後、系を280℃に昇温しながら、使用したEGの70重量%以上を系外に除去した後、系を減圧(0.5~5.0torr)して熔融重合を行うことにより、シラン粘土複合体含有PET樹脂を得た。

【0080】その後、実施例1と同様の方法でフィルム化する事によってシラン粘土複合体を含有するPETフィルム（膜厚 $9.9\mu\text{m}$ ）を得、評価した。

（実施例5）実施例1と同様の方法でシラン粘土複合体を含有するPETフィルム（膜厚 $10.2\mu\text{m}$ ）を得た。次いで、該フィルムを 140°C に加熱した後、更に1.3倍延伸して強力化する事によって、強力化し、評価した。

【0081】（比較例1）蒸留管、および精留塔をとりつけたオートクレーブに、 2500g のDMT、 1600g のEG、 7.5g のAO60および 0.60g のTi(OBu)₄を投入し、反応温度約 $150\sim 190^\circ\text{C}$ で約3時間撹拌して、DMTとEGをエステル交換させ、PETプレポリマーを調製した。該プレポリマーの対数粘度は 0.06 (dl/g)であった。次いで、系を 280°C に昇温しながら、使用したEGの70重量%以上を系外に除去した後、系を減圧($0.5\sim 5.0\text{torr}$)して溶融重縮合を行うことによりPET樹脂を得た。

【0082】実施例1と同様の方法でフィルム（膜厚 $10.3\mu\text{m}$ ）し、評価した。

（比較例2）比較例1と同様の方法でPETフィルム（膜厚 $10.4\mu\text{m}$ ）を得た。次いで実施例4と同様の方法で強力化する事によって強力化2軸延伸PETフィルムを得、評価した。

【0083】（比較例3）比較例1と同様の重合方法で得たPET樹脂 2500g と、 125g のモンモリロナイトおよび 7.5g のAO60をドライブレンドした。次いで、 30mm の2軸押出機（日本製鋼（株）製、LABOTEX30）を用い、設定温度 $260\sim 280^\circ\text{C}$ 、回転数 100rpm で溶融混練することによってPETとモンモリロナイトを含有する樹脂組成物を得た。次いで、実施例1と同様の方法でフィルム化（膜厚 $10.3\mu\text{m}$ ）し、評価した。

【0084】（比較例4） 1800g のEGと 125g のモンモリロナイトを混合した。前記混合液中のモンモリロナイトの底面間隔は 17\AA であり、モンモリロナイトの初期の底面間隔の1.3倍であった。次いで、粘土分散体（A-Mo-EG）の代わりに上記の混合液を用いた他は、実施例1と同様にして溶融重縮合を行い、PETとモンモリロナイトを含有する樹脂組成物を得、フィルム化（膜厚 $10.2\mu\text{m}$ ）を行い評価した。

【0085】（実施例5）実施例1と同様の方法にて、シラン粘土複合体およびEGを含む粘土分散体（A-Mo-EG）を調製した。粘土分散体の調製とは別に以下の操作を行った。蒸留管、および精留塔をとりつけたオートクレーブに、 2500g のNDC、 1600g のEG、 7.5g のAO60および 0.60g のTi(OBu)₄を投入し、反応温度約 190°C で約3時間撹拌して、NDCとEGをエステル交換させ、PENプレポリ

マーを調製した。該プレポリマーの対数粘度は 0.09 (dl/g)であった。上記PENプレポリマーを $230\sim 250^\circ\text{C}$ に保ち、 $100\sim 180\text{rpm}$ で撹拌しながら、乾燥窒素気流下、 1800g の粘土分散体A-Mo-EGを連続的に添加した。粘土分散体の添加速度は、約 2000g ／時間である。粘土分散体を添加した後、系を 280°C に昇温しながら、使用したEGの70重量%以上を系外に除去した後、系を減圧($0.5\sim 5.0\text{torr}$)して溶融重縮合を行うことにより、シラン粘土複合体含有PEN樹脂を得た。

【0086】その後、実施例1と同様の方法でフィルム化する事によってシラン粘土複合体を含有するPENフィルム（膜厚 $10.3\mu\text{m}$ ）を得、評価した。

（実施例6）製造例2で得られたE-Mo-水 3600g に 1800g のEGを加えて十分に混合し、温度約 $100\sim 130^\circ\text{C}$ で約4時間撹拌を行い水を除去する事によって、シラン粘土複合体およびEGを含む粘土分散体（E-Mo-EGと称す）を調製した。粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、 $>100\text{\AA}$ であった。

【0087】粘土分散体の調製とは別に以下の操作を行った。すなわち、粘土分散体A-Mo-EGの代わりに、 1800g の粘土分散体E-Mo-EGを用いた以外は、実施例4と同様の方法でシラン粘土複合体含有PEN樹脂を得た。その後、実施例1と同様の方法でフィルム化する事によってシラン粘土複合体を含有するPENフィルム（膜厚 $10.1\mu\text{m}$ ）を得、評価した。

【0088】（比較例5）蒸留管、および精留塔をとりつけたオートクレーブに、 2500g のNDC、 1600g のEG、 7.5g のAO60および 0.60g のTi(OBu)₄を投入し、反応温度約 190°C で約3時間撹拌して、NDCとEGをエステル交換させ、PENプレポリマーを調製した。該プレポリマーの対数粘度は 0.09 (dl/g)であった。次いで、系を 280°C に昇温しながら、使用したEGの70重量%以上を系外に除去した後、系を減圧($0.5\sim 5.0\text{torr}$)して溶融重縮合を行うことにより、PEN樹脂を得た。

【0089】実施例1と同様の方法でフィルム（膜厚 $10.0\mu\text{m}$ ）し、評価した。

（比較例6）比較例5と同様の方法で得たPEN樹脂 2500g と、 125g のモンモリロナイトおよび 7.5g のAO60をドライブレンドした。次いで、 30mm の2軸押出機（日本製鋼（株）製、LABOTEX30）を用い、設定温度 $270\sim 290^\circ\text{C}$ 、回転数 100rpm で溶融混練することによってPENとモンモリロナイトを含有する樹脂組成物を得た。

【0090】実施例1と同様の方法でフィルム化し（膜厚 $10.2\mu\text{m}$ ）、評価した。

（比較例7）比較例4と同様の方法で、EGとモンモリロナイトを含有する混合液を調製した。次いで、粘土分散体（A-Mo-EG）の代わりに上記の混合液を用い

た他は、実施例5と同様にして溶融重縮合を行い、P.E.Nとモンモリロナイトを含有する樹脂組成物を得、フィルム化(膜厚103 μ m)を行い評価した。

(実施例7) 製造例3で得られたE-Mo-水を乾燥し、粉末状のシラン粘土複合体を得た。該シラン粘土複合体の底面間隔は23Aであった。

【0091】分散媒として塩化メチレンを用いた。14000mLの塩化メチレンに120gのシラン粘土複合体を添加し、日本精機(株)製の湿式ミルを用いて5000rpm、30分間撹拌して混合することにより、塩化メチレンとシラン粘土複合体を含む粘土分散体(E-Mo-MC)を調製した。上記の粘土分散体におけるシラン粘土複合体の底面間隔は、85Aであった。

【0092】粘土分散体の調製とは別に以下の操作を行った。窒素雰囲気下、12000mLのイオン交換水中に、1280gのビスフェノールA、41gのp-tertブチルフェノール、10gの次亜硫酸ナトリウム、2870mLの5N水酸化ナトリウム水溶液を投入して十分に混合した後、5℃に冷却してフェノール化合物のアルカリ水溶液を調製した。

【0093】一方、上記の粘土分散体12000mL中に、945gのIPCおよび235gのTPCを溶解し、5℃に冷却し、ジカルボン酸化合物が溶解した粘土分散体を調製した。次いで、窒素雰囲気下、別に用意した反応容器中にイオン交換水4000mLおよび層間移動触媒であるベンジルトリエチルアンモニウムクロライド19gを仕込み、5℃に冷却した水溶液を調製した。

【0094】前記の層間移動触媒を含む冷却した水溶液を500~800rpmで撹拌しながら、予め調製しておいた前記のフェノール化合物のアルカリ水溶液およびジカルボン酸化合物含有粘土分散体を、同時に約30分かけて連続的に添加して3時間撹拌する事によってPARを重合した。得られた系の中和および水洗脱塩を行い、シラン粘土複合体およびPARを含有する塩化メチレン溶液を得た。

【0095】フィルム化は以下のようにした。基板上で上記のシラン粘土複合体およびPARを含有する塩化メチレン溶液を流延し、乾燥した。室温から乾燥を始め、徐々に温度を70℃にまで上げた。基板からフィルム状のものがはがれた時点で乾燥温度を120℃に上げて5分間乾燥した。更に140℃で15分、160℃で15分熱処理する事によってシラン粘土複合体を含有するPARフィルム(膜厚103 μ m)を得た。評価は実施例1と同様に行った。

【0096】(実施例8) 製造例3で得られたE-Mo-水を乾燥し、粉末状のシラン粘土複合体を得た。1000gの塩化メチレンにシラン粘土複合体6.6gを投入して撹拌混合し(6000rpm30分間撹拌)、分散させることによって粘土分散体E-Mo-MCを調製した。上記の粘土分散体におけるシラン粘土複合体の底

面間隔は、85Aであった。その後、220gのPARを添加し、200rpm、30分撹拌して溶解させ、シラン粘土複合体とPAR(粘土分散体E-Mo-MCの代わりに塩化メチレンを用いた他は、実施例7と同様の条件で重合して得たもの)を含む塩化メチレン溶液を得た。フィルム化(膜厚101 μ m)は実施例7と同様に行い、評価した。

【0097】(比較例8) 粘土分散体(E-Mo-MC)の代わりに塩化メチレンを用いた他は、実施例7と同様の方法でPARを重合した。塩化メチレン1000gに220gのPAR樹脂を投入し、200rpm30分間撹拌して溶解させ、PARの塩化メチレン溶液を得た。次いで、実施例7と同様の方法にてフィルム化(膜厚103 μ m)し、評価した。

【0098】(比較例9) 粘土分散体(E-Mo-MC)の代わりに塩化メチレンを用いた他は、実施例7と同様の方法の条件でPARを重合した。上記PAR樹脂2500gと、125gのモンモリロナイトおよび7.5gのAO60をドライブレンドした。次いで、30mm2軸押出機(日本製鋼(株)製、LABOTEN30)を用い、設定温度290~310℃、回転数100rpmで溶融混練することによってPARとモンモリロナイトを含有する樹脂組成物を得た。

【0099】実施例7と同様の方法でフィルム化(膜厚102 μ m)し、評価した。

(実施例9) 製造例1で得られたA-Mo-水3600gに1800gのDECを加えて十分に混合し、温度約50~70℃で約2時間、減圧しながら撹拌を行い水を除去する事によって、シラン粘土複合体およびDECを含む粘土分散体(A-Mo-DECと称す)を調製した。粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、1100Aであった。

【0100】粘土分散体の調製とは別に以下の操作を行った。500gのビスフェノールA、前記粘土分散体A-Mo-DECおよび10gのジブチルスズオキサイドをオートクレーブに投入し、温度160℃、圧力7kg/cm²、乾燥窒素ガスでバブリングして反応させることによって、シラン粘土複合体を含有するビスフェノールAのビスエチル炭酸エステルを調製した。次いで、上記のシラン粘土複合体を含有するビスフェノールAのビスエチル炭酸エステル450gと0.15gのジブチルスズオキサイドを反応装置に投入し、反応温度230℃~240℃、減圧度50mmHg、5時間反応させる事によって、シラン粘土複合体を含有するPC樹脂を得た。

【0101】フィルム化は以下のようにした。まず、1000gの塩化メチレンに上記のシラン粘土複合体を含有するPC樹脂200gを十分に溶解させ、塩化メチレン溶液を得た。基板上で該塩化メチレン溶液を流延し、室温から70℃で溶媒を乾燥した。乾燥後、基板からフィルムを剥離し、更に、100℃で5分、130℃で1

5分、150℃で15分という条件で熱処理する事によって、シラン粘土複合体を含有するPCフィルム（膜厚103 μ m）を得た。評価は実施例1と同様に行った。

【0102】（実施例10）製造例3で得られたE-Mo-水を乾燥し、粉末状のシラン粘土複合体を得た。分散媒として塩化メチレンを用いた。3000mLの塩化メチレンに15gのシラン粘土複合体を添加し、日本精機（株）製の湿式ミルを用いて5000rpm、30分間攪拌して混合することにより、塩化メチレンとシラン粘土複合体を含む粘土分散体（E-Mo-MC）を調製した。上記の粘土分散体におけるシラン粘土複合体の底面間隔は、85Åであった。粘土分散体の調製とは別に以下の操作を行った。

【0103】反応容器に550gのビスフェノールA、上記の粘土分散体、1.7N水酸化ナトリウム水溶液3000mLおよびトリブチルアミン5gを投入して攪拌し、5～10℃に冷却しながら、ホスゲン90分間吹き込み、更に3時間攪拌を続ける事によって、シラン粘土複合体およびPC樹脂を含む塩化メチレン溶液を得た。

【0104】フィルム化（膜厚104 μ m）は実施例8と同様に行い、評価した。

（実施例11）製造例3で得られたE-Mo-水を乾燥し、粉末状のシラン粘土複合体を得た。1000gの塩化メチレンにシラン粘土複合体7.5gを投入して攪拌混合し（6000rpm30分間攪拌）、粘土分散体を調製した。上記の粘土分散体におけるシラン粘土複合体の底面間隔は、85Åであった。その後、250gのポリカーボネート樹脂を添加し、200rpm、30分間攪拌して溶解させ、シラン粘土複合体とPCを含む塩化メチレン溶液を得た。フィルム化（膜厚103 μ m）は実施例8と同様に行い、評価した。

【0105】（比較例10）粘土分散体（E-Mo-M

C）の代わりに塩化メチレンを用いた他は、実施例9と同様の方法でPCを重合した。塩化メチレン1000gに250gのPC樹脂を投入し、200rpm30分間攪拌して溶解させ、PCの塩化メチレン溶液を得た。次いで、実施例8と同様の方法にてフィルム化し（膜厚101 μ m）、評価した。

【0106】（比較例11）粘土分散体（E-Mo-MC）の代わりに塩化メチレンを用いた他は、実施例9と同様の方法でPCを重合した。上記PC樹脂250gと、125gのモンモリロナイトおよび7.5gのAO60をドライブレンドした。次いで、30mmの2軸押出機（日本製鋼（株）製、LABOTEX30）を用い、設定温度280～300℃、回転数100rpmで溶融混練することによってPCとモンモリロナイトを含有する樹脂組成物を得た。実施例8と同様の方法でフィルム化（膜厚102 μ m）し、評価した。

【0107】

【発明の効果】以上、詳述したように、ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂フィルム中において、膨潤性ケイ酸塩の単位層同士を分離劈開して、1つの膨潤性ケイ酸塩の凝集粒子を、非常に多数の極微小な薄板状の層に細分化すること、すなわち、平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300であり、かつフィルムの面積100 μ m²中に存在するシラン粘土複合体の単位比率当たりの粒子数を30以上にすることによって、樹脂フィルムの透明性や表面性を損なうことなく、弾性率や寸法安定性および気体の透過性を改善することができる。ポリエステル樹脂またはポリカーボネート樹脂フィルム中で、膨潤性ケイ酸塩を上記の如く薄板状に細分化することは、膨潤性ケイ酸塩にシラン系化合物を導入してシラン粘土複合体とする事が必須である。

【0108】

【表1】

表1

製造例		1	2	3	4
イオン交換水	g	3500	3500	3500	3500
モンモリロナイト		125	125		
ヘクトライト				125	
膨潤性雲母					125
A1120		13		13	25
A1230			20		
単離した粘土複合体の底面間隔	Å	26	23	32	17
FT-IRで測定された官能基		1級アミノ基 2級アミノ基 1チレン基	エーテル基 エチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 1チレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 1チレン基
呼称		A-Mo-水	E-Mo-水	A-He-水	A-Mr-水

【0109】

【表2】

表2

		実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
フィルムの組成	PE	100								
	シラン粘土複合体a (*1)	5			5					
	シラン粘土複合体b (*2)		5							
	シラン粘土複合体c (*3)			5						
	シラン粘土複合体d (*4)				5					
樹脂の重合工程	用いた A-Mo-EG	○				○			5	5
	粘土 E-Mo-水		○							
	分散体 A-tile-水			○						
	A-Mo-EG				○					
	EGとシリロナイトの混合液									○
PET樹脂とモンモリロナイトを抽出溶解混練したフィルム化時の強化工程の有無	重合性 PETオリゴマー (*5)	○				○				○
	ブレ BKET		○	○						
	A-Mo DMT				○					
PET樹脂とモンモリロナイトを抽出溶解混練した									○	
フィルム化時の強化工程の有無						○		○		
評価結果	平均アスペクト比		215	106	45	75	211		1.5(*4)	1.5(*6)
	分散粒子数	個/100 $\mu\text{m}^2 \cdot \text{wt}\%$	162	113	68	799	166	未測定	1	10
	平均層厚	Å	60	116	250	52	52		3.2万(*7)	3600(*7)
	最大層厚	Å	250	480	890	110	250		90万(*8)	8800(*8)
	灰分率 (JISK7052)	wt%	4.8	4.8	4.9	1.9	4.8	0	4.9	4.9
	対数粘度 (η_{inh})	dl/g	0.65	0.66	0.67	0.66	0.65	0.68	0.68	0.67
	引張弾性率 (JISK7127)	kg/mm ²	640	580	520	650	760	420	580	425
	熱線膨張係数 (ASTM D117)	cm/cm $^{\circ}\text{C} \times 10^{-5}$	1.3	1.5	1.8	1.1	1.2	2.7	2.6	2.7
	中心線粗さ	μm	0.006	0.006	0.008	0.004	0.004	0.004	0.152	0.110
	ヘーズ (JISK7105)	%	1.3	1.5	1.7	1.1	1.3	1.1	37.8	32.5
	酸素透過率 (JISK7126)	cc/m ² $\cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$	1.0	1.3	1.8	0.8	1.0	3.0	2.9	3.0

- (*1): モンモリロナイトにA1120を導入したもの
 (*2): モンモリロナイトにA1230を導入したもの
 (*3): A-Mo-EGにA1120を導入したもの
 (*4): 膨潤性電荷にA1120を導入したもの
 (*5): PETをEGで解重合して得られたもの
 (*6): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。
 (*7): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。
 (*8): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

【0110】

【表3】

表3

		実施例		比較例		
		6	7	5	6	7
フィルム組成	PEN	100				
	シラン粘土複合体a (*1)	5				
	シラン粘土複合体b (*2)		5			
	モンモリロナイト				5	5
樹脂の重合工程	用いた A-Mo-EG	○				
	分散体 E-Mo-EG		○			
	EGとモンモリロナイトの混合液					○
	重合性 PETオリゴマー (*3)	○	○			○
PEN樹脂とモンモリロナイトを抽出溶解混練した					○	
評価結果	平均アスペクト比		191	88	1.5(*4)	1.5(*4)
	分散粒子数	個/100 $\mu\text{m}^2 \cdot \text{wt}\%$	134	72	未測定	1
	平均層厚	Å	72	138		3.3万(*5)
	最大層厚	Å	280	610		93万(*6)
	灰分率 (JISK7052)	wt%	4.8	4.8	0.0	4.9
	対数粘度 (η_{inh})	dl/g	0.68	0.68	0.71	0.71
	引張弾性率 (JISK7127)	kg/mm ²	810	725	580	590
	熱線膨張係数 (ASTM D117)	cm/cm $^{\circ}\text{C} \times 10^{-5}$	1.0	1.2	1.9	1.9
	中心線粗さ	μm	0.006	0.008	0.004	0.154
	ヘーズ (JISK7105)	%	1.3	1.5	1.1	38.2
	酸素透過率 (JISK7126)	cc/m ² $\cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$	0.5	0.7	1.2	1.2

- (*1): モンモリロナイトにA1120を導入したもの
 (*2): モンモリロナイトにA1230を導入したもの
 (*3): NDCとEGとのエステル交換から得られたもの
 (*4): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。
 (*5): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。
 (*6): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

【0111】

【表4】

表4

			実施例		比較例	
			8	9	8	9
フィルム	PAR		100			
組成	シラン粘土複合体b (*1)	重量部	5	5		
	モンモリロナイト					5
重合	用いた粘土分散体 = E-Mo-MC		○	○		
工程	重合性プレポリマー=IPC+IPC+ビスフェノールA		○			
E-Mo-MCにPAR樹脂を溶解し、次いで脱溶媒した。				○		
PAR樹脂とモンモリロナイトを押出熔融混練した						○
評価結果	平均アスペクト比		105	95		1.5(*2)
	分散粒子数	個/100 $\mu\text{m}^2\cdot\text{wt}\%$	101	71	未測定	2
	平均層厚	Å	125	139		2.5万(*3)
	最大層厚	Å	510	615		73万(*4)
	灰分率(JISK7052)	wt%	4.8	4.8	0.0	4.9
	重量平均分子量(Mw)	$\times 10^4$	6.3	6.5	5.8	6.7
	引張弾性率(JISK7127)	kg/mm ²	245	228	188	184
	熱線膨張係数(ASTM C117)	cm/cm \cdot °C $\times 10^{-5}$	3.6	3.9	6.2	6.3
	中心線粗さ	μm	0.008	0.008	0.004	0.154
	ヘーズ(JISK7105)	%	1.3	1.5	0.8	38.2
	透湿度(JIS Z0208)	g \cdot cm ² ·24hr	18.6	21.8	45.0	45.0

(*1): モンモリロナイトにA1230を導入したもの

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*4): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

【0112】

【表5】

表5

			実施例			比較例	
			10	11	12	10	11
フィルム	PC		100				
組成	シラン粘土複合体a (*1)	重量部	5				
	シラン粘土複合体b (*2)			5	5		
	モンモリロナイト						5
樹脂	用いた	A-Mo-DEC	○				
重合	分散体	E-Mo-MC		○	○		
工程	重合性	ビスフェノールA	○				
	プレポリマー	ビスフェノールA+ホスゲン		○			
E-Mo-MCにPAR樹脂を溶解し、次いで脱溶媒した。					○		
PAR樹脂とモンモリロナイトを押出熔融混練した							○
評価	平均アスペクト比		140	110	91		1.5(*3)
	分散粒子数	個/100 μm^2 ・wt%	125	99	70	未測定	2
	平均層厚	Å	101	123	143		2.7万(*4)
	最大層厚	Å	310	500	630		76万(*5)
	灰分率(JISK7052)	wt%	4.8	4.8	4.9	0.0	4.9
	粘度平均分子量(Mv)	$\times 10^4$	3.4	3.5	3.6	3.7	3.7
	引張弾性率(JISK7127)	kg/mm ²	276	251	240	196	195
	熱線膨張係数(ASTM C117)	cm/cm \cdot °C $\times 10^{-5}$	4.1	4.3	4.7	7.1	7.1
	中心線粗さ	μm	0.006	0.008	0.008	0.004	0.162
	ヘーズ(JISK7105)	%	1.5	1.7	2.0	0.8	39.2
結果	透湿度(JIS Z0208)	g/cm ² ・24hr	19.8	25.3	32.2	51.0	51.0

(*1): モンモリロナイトにA1120を導入したもの

(*2): モンモリロナイトにA1230を導入したもの

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(*4): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*5): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F1

COSL 69/00

COSL 69/00

// B29C 55/14

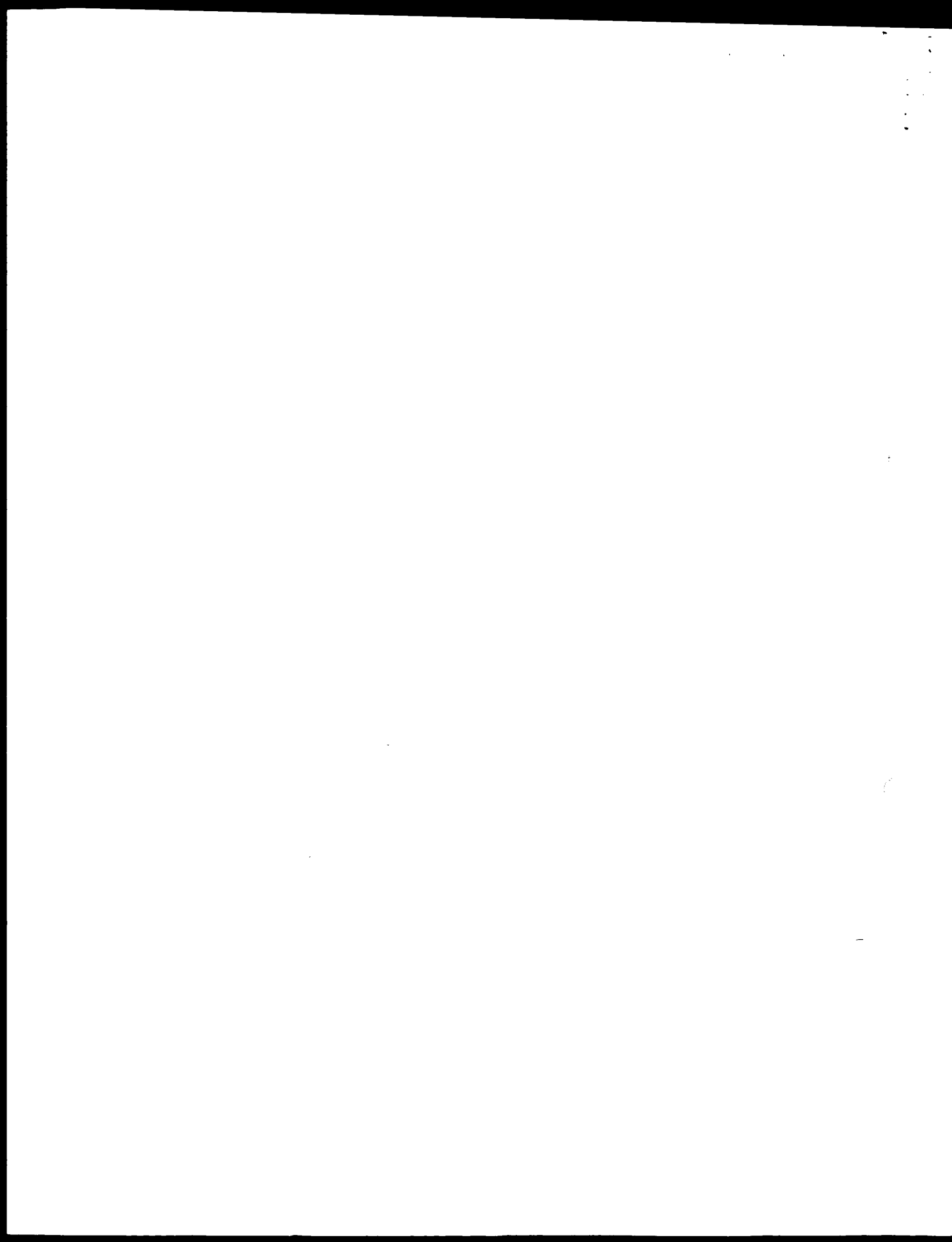
B29C 55/14

B29K 67:00

69:00

105:16

B29L 7:00



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the stratified inorganic substance content resin film containing polyester resin or polycarbonate resin, and silane clay complex.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since polycarbonate resin, such as a resin of polyester systems, such as a polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, and a polyarylate, and the bisphenol A type aromatic polycarbonate, is excellent in thermal resistance, machine physical properties, transparency, gas barrier property, etc., it is used as a film material in broad fields, such as a magnetic-recording tape base material, a food wrapping material, a display, medical-application sterilization packing, and a liquid crystal base. Improvement of an elastic modulus, dimensional stability, gas barrier property, etc., etc. is desired the need of such a film material following on rising, and maintaining the transparency and surface smooth nature of the aforementioned film, if it considers as the technology which raises machine physical properties, maintaining the transparency of a film, although the various technology (JP,5-222273.A, JP,4-41534.A, JP,3-76747.A, JP,5-171013.A, etc.) which adds various inorganic particles is indicated, the above-mentioned technology is by no means enough as the improvement effect. Moreover, as technology using an inorganic particle, it is the international public presentation official report No. 06090 [95 to], Organometallic compounds, such as a silane system compound, etc. combine with U.S. JP,5514734.B, the international public presentation official report No. 04118 [93 to], and the international public presentation official report No. 11190 [93 to] in order to improve the modulus of elasticity in tension and moisture vapor transmission of a resin, and invention about the stratified particle whose maximum thickness average thickness is about 50A or less, and is about 100A or less, and the resin composite material containing a resin matrix is indicated. According to the above-mentioned technology, the nylon 6 system film with which a caprolactam consists of nylon 6 as the montmorillonite processed by the isocyanate propyl triethoxysilane by which copolymerization was carried out, and a resin matrix is indicated, and the moisture vapor transmission of this nylon 6 system film improves compared with the film of independent nylon 6.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the technology about the film using a polyester system resin or polycarbonate resin as a resin matrix is not specifically indicated, therefore, while transparency and surface smooth nature had been maintained, the present condition is that a real target is not provided with the technology of the polyester resin film with which an elastic modulus, dimensional stability, gas barrier property, etc. were improved, or a polycarbonate resin film, and the purpose of this invention is to solve such a conventional problem

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention persons resulted in this invention, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned purpose. That is, it is the stratified inorganic substance content resin film which carries out the separation cleavage of the unit layers of a



bloating tendency silicate, and is obtained when the sheet metal-like silane clay complex prepared by subdividing the floc of one bloating tendency silicate to the particle of much shape of very minute sheet metal very much contains in a polyester resin film or a polycarbonate resin film.

[0005] According to this invention, the stratified inorganic substance content resin film of a claim 1 is a resin film containing polyester resin or polycarbonate resin, and silane clay complex, and silane clay complex is the following general formula (1) to a bloating tendency silicate.

Y_nSiX_{4-n} (1)

(However, n is the integer of 0-3, Y is an organic functional group which consists of a hydrocarbon group of carbon numbers 1-25, and the hydrocarbon group and substituent of carbon numbers 1-25, and X is a adding-water resolvability machine and/or a hydroxyl group.) Even if n Y and 4-n X are of the same kind respectively, different species are sufficient as them. It is prepared by introducing the silane system compound expressed, and the average thickness of silane clay complex is 300A or less.

[0006] In a stratified inorganic substance content resin film according to claim 1, the maximum thickness of the silane clay complex in a film of the stratified inorganic substance content resin film of a claim 2 is 1000A or less. The stratified inorganic substance content resin film of a claim 3 is a resin film containing polyester resin or polycarbonate resin, and silane clay complex, and silane clay complex is the following general formula (1) to a bloating tendency silicate.

Y_nSiX_{4-n} (1)

(However, n is the integer of 0-3, Y is an organic functional group which consists of a hydrocarbon group of carbon numbers 1-25, and the hydrocarbon group and substituent of carbon numbers 1-25, and X is a adding-water resolvability machine and/or a hydroxyl group.) Even if n Y and 4-n X are of the same kind respectively, different species are sufficient as them. The average aspect ratios (ratio of layer length / thickness) of the silane clay complex in a film are 10-300, and the [N] value is 30 or more, and the [N] value is defined as being a particle number per unit ratio of the silane clay complex which exists in area of 100 micrometers ² of a film here.

[0007] It is defined as the [N] value's being 30 or more and the stratified inorganic substance content resin film of a claim 4 being a particle number per unit ratio of the silane clay complex with which the [N] value exists in area of 100 micrometers ² of a film here in a stratified inorganic substance content resin film according to claim 1. In a stratified inorganic substance content resin film according to claim 1, the average aspect ratios (ratio of layer length / thickness) of the silane clay complex in a film of the stratified inorganic substance content resin film of a claim 5 are 10-300.

[0008] The stratified inorganic substance content resin film of a claim 6 is set on a stratified inorganic substance content resin film according to claim 1, 2, 3, 4, or 5. (A) The process which prepares silane clay complex and the clay dispersing element containing a dispersion medium. (B) It is obtained by film-izing the resin constituent obtained from the process which mixes the polymerization nature prepolymer of polyester resin or polycarbonate resin, and the above-mentioned clay dispersing element, and the process which carries out the polymerization of the (C) polymerization nature prepolymer.

[0009] The base interval of the silane clay complex in the clay dispersing element from which a stratified inorganic substance content resin film according to claim 7 is obtained at a process (A) in a resin film according to claim 6 is 4 or more times of the base interval of a bloating tendency silicate.

[0010]

[Embodiments of the Invention] The thermoplastic polyester resin used by this invention is conventionally well-known arbitrary thermoplastic polyester resin obtained by the reaction with the diol component which makes a principal component the ester plasticity derivative of the acid component which makes a principal component a dicarboxylic-acid compound and/or the ester plasticity derivative of a dicarboxylic acid and a diol compound, and/or a diol compound.

[0011] Meaning that each rate for which it accounts considering as the aforementioned principal component in an acid component or a diol component is 80% or more and 90 more% or more, an upper limit is 100%. As the above-mentioned aromatic dicarboxylic acid, for example A terephthalic acid, an isophthalic acid, An ortho phthalic-acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic-acid, 4, and 4'-biphenyl dicarboxylic acid, A - diphenyl-ether dicarboxylic-acid, and 4 and 4 '4, 4'-diphenylmethane dicarboxylic



acid, A - diphenyl sulfone dicarboxylic-acid, and 4 and 4'-4'-diphenyl isopropylidene dicarboxylic acid etc. is mentioned. These substitution products (for example, alkyl group substitution products, such as methyl isophthalic acid etc.) and derivatives (alkyl ester compounds, such as dimethyl-terephthalate, 2, and 6-naphthalene dicarboxylic-acid dimethyl etc.) can also be used. Moreover, oxy acid like a p-oxy-benzoic acid and a p-hydroxy ethoxy benzoic acid and these ester formation nature derivatives can also be used. You may mix and use two or more sorts in these monomers. If it is the small quantity of the grade which does not spoil the property of the polyester resin constituent obtained, one or more sorts can use aliphatic dicarboxylic acids, such as an adipic acid, an azelaic acid, dodecane 2 acid, and a sebacic acid, with these aromatic dicarboxylic acids, mixing.

[0012] In the above-mentioned acid component, the point of the crystallinity of the polyester resin obtained, intensity, and an elastic modulus to terephthalic-acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic-acid, 4, and 4'-biphenyl dicarboxylic acids and those ester formation nature derivatives are desirable. Moreover, it is [an aromatic diol like alicyclic glycols /, such as aliphatic glycols /, such as ethylene glycol, a propylene glycol, a butylene glycol, a hexylene glycol, and neopentyl glycol, /, 1, and 4-cyclohexane dimethanol, /, 1, and 4-phenylene dioxy dimethanol as the above-mentioned glycol compound, and] the following general formula (2).

[0013]

[Formula 1]



[0014] inside of formula, and -A- - O-, -S-, -SO-, -SO₂-, and -CO- each of alkylene machines of carbon numbers 1-20 or alkylidene machines of carbon numbers 6-20, and R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 and R8 is the univalent hydrocarbon groups of a hydrogen atom, a halogen atom, or carbon numbers 1-5, and they may differ, respectively Bisphenol compound expressed, 2 [for example,], and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane "bisphenol A", Screw (4-hydroxyphenyl) methane, 1, and 1-screw (4'-hydroxyphenyl) ethane, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) - 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane "bisphenol TMC", Screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexyl methane, 2, and 2-screw (4'-hydroxy-3, 5'-dibromo phenyl) propane, Screw (4-hydroxy-3, 5-dichlorophenyl) methane, screw (4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) methane, 2 and 2-screw (4'-hydroxy-3', 5'-dimethylphenyl) propane, 1 and 1-screw (4'-hydroxyphenyl)-1-phenyl ethane, A 4 and 4'-dihydroxy diphenyl ether, the screw (4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) ether, A screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, screw (4-hydroxy-3, 5-dimethylphenyl) sulfone, 4, and 4'-dihydroxy benzophenone, a screw (4-hydroxyphenyl) sulfide, etc. are mentioned, and these substitution products and derivatives can also be used. Moreover, cyclic ester like epsilon-caprolactone can also be used. You may mix and use two or more of sorts of these, furthermore, it is the small quantity of a grade to which the elastic modulus of polyester resin is not reduced remarkably -- if it becomes -- a long-chain type diol compound (for example, a polyethylene glycol, a polytetramethylene glycol), the alkylene oxide addition polymers (for example, ethyleneoxide addition polymer of bisphenol A etc.) of bisphenols, etc. -- etc. -- you may combine and use it

[0015] In the aforementioned diol component, ethylene glycol [from points, such as handling nature and intensity of the polyester resin obtained and an elastic modulus,], butylene-glycol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane is desirable. As an example of thermoplastic polyester resin A polyethylene terephthalate, polypropylene terephthalate, a polybutylene terephthalate, Polyhexamethylene terephthalate, polycyclohexane -1, 4-dimethyl terephthalate, Neopentyl terephthalate, polyethylene isophthalate, polyethylenenaphthalate, the polyarylate (for example, the Unitika, Ltd. make --) obtained from the reaction of polybutylene naphthalate, polyhexamethylene naphthalate, a terephthalic acid, and 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane ("bisphenol A")

Tradename : The polyarylate obtained from the reaction of U polymer, an isophthalic acid, and 2 and 2-



screw (4-hydroxyphenyl) propane The polyarylate obtained from the reaction of mixture [of for example, (the Du Pont make and a tradename: Ariron), a terephthalic acid, and an isophthalic acid] and 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane. Mixture [of a terephthalic acid and an isophthalic acid] and 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, and 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) - 3, 3, the polyarylate obtained from the reaction of the mixture of a 5-trimethyl cyclohexane. The polyarylate obtained from the reaction of mixture [of an isophthalic acid and 2 and 5-naphthalene dicarboxylic acid] and 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane. Mixture [of an isophthalic acid and 2 and 5-naphthalene dicarboxylic acid] and 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, and 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) - The polyarylate obtained from the reaction of the mixture of a 3, 3, and 5-trimethyl cyclohexane is mentioned. Moreover, the copolymerized polyester manufactured using the acid component and/or diol component which are used for manufacture of these resins two or more sorts is mentioned.

[0016] Two or more sorts of above-mentioned thermoplastic polyester resin can be used combining that from which the thing from which it is independent or composition or a component differs, and/or intrinsic viscosity differ. In the aforementioned polyester resin, the polyarylate obtained from points, such as intensity, an elastic modulus, and cost, at the reaction which used a terephthalic acid and/or an isophthalic acid, and bisphenol A for a polyethylene terephthalate, a polybutylene terephthalate, polycyclohexane -1, 4-dimethyl terephthalate, and the polyethylenenaphthalate row is desirable.

[0017] The thing of 0.3-2.0 (dl/g) has [the molecular weight of thermoplastic polyester resin] the desirable intrinsic viscosity measured at 25 degrees C using the phenol / tetrachloroethane (5/5-fold quantitative ratio) mixed solvent. When the machine physical properties of a film and shock resistance which are obtained when intrinsic viscosity is under 0.3 (dl/g) are low and larger than 2.0 (dl/g), the fluidity at the time of film-izing falls.

[0018] There is especially no limitation in the polycarbonate resin used by this invention, and the well-known arbitrary polycarbonate resin obtained by the reaction of a bisphenol compound and a phosgene or the reaction of a bisphenol compound and a carbonic acid diester may be used conventionally. In order to raise the fire retardancy other than a compound expressed with the above-mentioned general formula (2) as the aforementioned bisphenol compound, the polymer to which copolymerization of the bisphenol which has a benzotriazol machine was carried out may also be used. The substitution product and derivative of these bisphenols compound can also be used. These bisphenols compound may be used independently and may be used combining two or more sorts.

[0019] As a carbonic acid diester compound, for example Moreover, dimethyl carbonate, Diethyl carbonate, G n-propyl carbonate, diisopropyl carbonate, Screw alkyl carbonate, such as di-n-butyl carbonate, diphenyl carbonate, Screw (2, 4-dichlorophenyl) carbonate, screw (2, 4, 6-TORIKURORO phenyl) carbonate, Bisallyl carbonate, such as screw (2-nitrophenyl) carbonate, screw (2-cyano phenyl) carbonate, screw (4-methylphenyl) carbonate, screw (3-methylphenyl) carbonate, and dinaphthyl carbonate, etc. is mentioned.

[0020] As an example of polycarbonate resin, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane type polycarbonate resin, 2 and 2-screw (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) propane type polycarbonate, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexane type polycarbonate, A - dihydroxy phenyl-ether type polycarbonate, and 4 and 4' 4, 4'-dihydroxydiphenyl sulfide type polycarbonate, 4 and 4'-dihydroxy diphenylsulfone type polycarbonate, screw (4-hydroxyphenyl) ketonic-form polycarbonate, 1, and 4-screw (4-hydroxyphenyl sulfonyl) benzene etc. is mentioned. them -- independence -- or you may use two or more sorts, combining

[0021] you may use two or more sorts of aforementioned polycarbonate resin combining that from which the thing from which you may use it independently and a constituent and its ratio differ, and (or) molecular weight differ In the aforementioned polycarbonate resin, the point of intensity, an elastic modulus, and cost to the bisphenol A type polycarbonate is desirable.

[0022] The viscosity average molecular weights (Mv) of a polycarbonate (PC) resin are 10000-200000, and are 20000-120000 preferably. When a viscosity average molecular weight is less than 10000, there is an inclination for the intensity of the resin film obtained to fall, and when larger than 200000, there is



an inclination which a problem produces in processability at the time of solution flow casting, such as a fluidity.

[0023] In addition, a viscosity average molecular weight is calculated by calculating limiting viscosity, such as a chloroform solution of polycarbonate resin for which it asked at the measurement temperature of 25 degrees C, by substituting it for mark-HOUINKU-Sakurada's (Mark-Houwink-Sakurada) formula. The various coefficients of this formula are indicated by 7-23 pages of the 3rd revised edition wheelie work (1989) (Polymer Handbook 3rd Ed. Willey, 1989) of a polymer handbook.

[0024] Thermoplastic polyester resin or polycarbonate resin is used for the stratified inorganic substance content resin film of this invention as a resinous principle. Thermoplastic polyester resin or polycarbonate resin is used according to a use or the purpose, respectively. It is desirable to use thermoplastic polyester resin in respect of thermal resistance or cost, and it is desirable to use polycarbonate resin in respect of shock resistance, thermal resistance, cold resistance, weatherability, and a smell retaining property.

[0025] The silane clay complex used by this invention is the following general formula (1) to a bloating tendency silicate.

Y_nSiX_{4-n} (1)

(However, n is the integer of 0-3, Y is an organic functional group which consists of a hydrocarbon group of carbon numbers 1-25, and the hydrocarbon group and substituent of carbon numbers 1-25, and X is a adding-water resolvability machine and/or a hydroxyl group.) Even if n Y and 4-n X are of the same kind respectively, different species are sufficient as them. The silane system compound expressed is introduced.

[0026] The above-mentioned bloating tendency silicate consists mainly of the octahedron sheet of a metal hydroxide with the tetrahedron sheet of silicon oxide, and smectite group clay, a bloating tendency mica, etc. are mentioned as the example, for example. When using smectite group clay and a bloating tendency mica as a bloating tendency silicate, it is desirable from the dispersibility of the bloating tendency silicate in the stratified inorganic substance content resin film of this invention, the ease of acquisition, and the point of a physical-properties improvement of a film.

[0027] The aforementioned smectite group clay is the following general formula (3).

$X_{0.2-0.6}Y_2 \cdot 3Z_4O_{10}(OH)_2$ and nH_2O (3)

(However, X is one or more sorts chosen from K, Na, 1/2calcium, and the group that consists of 1/2Mg, Y is one or more sorts chosen from the group which consists of Mg, Fe, Mn, nickel, Zn, Li, aluminum, and Cr, and Z is one or more sorts chosen from the group which consists of Si and aluminum.) in addition -- although H₂O expresses the moisture child who has combined with the ion between layers -- n -- the ion between layers, and relative humidity -- responding -- remarkable -- changing -- the nature expressed -- or it is compounded As an example of this smectite group clay, these substitution products or derivatives, such as a montmorillonite, a beidellite, a nontronite, a saponite, an iron saponite, a hectorite, a sauconite, a SUCHIBUN site, and a bentonite, or such mixture are mentioned, for example. The base interval in the state of aggregation in early stages of the aforementioned smectite group clay is about 10-17A, and the mean particle diameter of the smectite group clay in a state of aggregation is 1000A - 1 millionA about.

[0028] Moreover, the aforementioned bloating tendency mica is the following general formula (4).

$X_{0.5-1.0}Y_2 \cdot 3(Z_4O_{10})(F, OH)_2$ (4)

(however X are one or more sorts chosen from the group which consists of Li, Na, K, Rb, calcium, Ba, and Sr, Y is one or more sorts chosen from the group which consists of Mg, Fe, nickel, Mn, aluminum, and Li, and Z is one or more sorts chosen from the group which consists of Si, germanium, aluminum, Fe, and B the nature expressed with) -- or it is compounded These are objects which have the property to swell in the polar solvent dissolved at water, water, and an arbitrary rate, and the mixed solvent of water and this polar solvent, for example, these substitution products or derivatives, such as a lithium type TENIO light, a sodium type TENIO light, a lithium type 4 silicon mica, and a sodium type 4 silicon mica, or such mixture are mentioned. The following vermiculite equivalent etc. can be used. The base interval in the state of aggregation in early stages of the aforementioned bloating tendency mica is 10-



17Å about, and the mean particle diameter of the bloating tendency mica in a state of aggregation is about 1000-1 millionÅ.

[0029] There are 3 octahedron type and a 2 octahedron type in the aforementioned vermiculite, and it is the following general formula (5).

(Mg, Fe, aluminum) Two to 3 (Si_{4-x}Al_x)O₁₀(OH)₂ and (M⁺, M²⁺ + 1/2) x · nH₂O (5)

What is expressed with (however, M is alkali, such as Na and Mg, or the convertibility cation of alkaline earth metal, x= 0.6 to 0.9, and n=3.5-5) is mentioned. The base interval in the state of aggregation in early stages of the aforementioned vermiculite is 10-17Å about, and the mean particle diameter of the vermiculite in a state of aggregation is about 1000-5 millionÅ.

[0030] A bloating tendency silicate may be used independently, and you may use it, combining it two or more sorts. Among these, the bloating tendency mica which has sodium ion between a montmorillonite, a bentonite, a hectorite, and a layer is desirable from the point of the dispersibility in the inside of the stratified inorganic substance content resin film of this invention, the ease of acquisition, and the physical-properties improvement effect of a film.

[0031] Although what has the high degree of purity regularly piled up to c shaft orientations is desirable as for the crystal structure of a bloating tendency silicate, a crystal period is confused and the so-called mixed layer mineral with which two or more sorts of crystal structures were mixed may also be used. The arbitrary things usually used generally may be used and the silane system compound introduced into a bloating tendency silicate is the following general formula (1).

Y_nSiX_{4-n} (1)

It is come out and expressed, n in a general formula (1) is the integer of 0-3, and Y is the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-25 which may have the substituent. As an example of a substituent in case the hydrocarbon group of carbon numbers 1-25 has a substituent, the basis combined, for example by ester combination, the basis combined by ether linkage, an epoxy group, the amino group, a carboxyl group, the basis that has a carbonyl group at the end, an amide group, a sulfhydryl group, the basis combined by sulfonyl combination, the basis combined by sulfinyl combination, a nitro group, a nitroso group, a nitrile group, a halogen atom, a hydroxyl group, etc. are mentioned. It may be replaced by one of sorts of these, and may be replaced by two or more sorts. X is a adding-water resolvability machine and (or) a hydroxyl group, and is one or more sorts chosen from the group which consists of an alkoxy group, an alkenyloxy machine, a ketoxime machine, an acyloxy machine, the amino group, aminoxy, an amide group, and a halogen atom as an example of this adding-water resolvability machine. Among a general formula (1), when n or 4-n is two or more, even if n Y or 4-n X are of the same kind respectively, different species are sufficient as them.

[0032] In this specification, a hydrocarbon group means the saturation of a straight chain or branched chain (that is, it has a side chain) or the aliphatic hydrocarbon machine of the monovalent or the multiple valued of an unsaturation and an aromatic-hydrocarbon machine, and an alicyclic hydrocarbon machine, for example, an alkyl group, an ARUKENIRU machine, an alkynyl group, a phenyl group, a naphthyl group, a cycloalkyl machine, etc. are mentioned. In this specification, especially when calling it an "alkyl group", as long as there are no directions, it means including the hydrocarbon group of multiple valueds, such as a "alkylene machine." An ARUKENIRU machine, an alkynyl group, a phenyl group, a naphthyl group, and a cycloalkyl machine include an alkenylene group, alkynylene group, a phenylene group, a naphthylene machine, a cyclo alkylene machine, etc. similarly, respectively.

[0033] In the above-mentioned general formula (1), as an example in case Y is the hydrocarbon group of carbon numbers 1-25 What has a straight chain long-chain alkyl group like decyltrimethoxysilane, What has a low-grade alkyl group like methyl trimethoxysilane, the thing which has an unsaturation hydrocarbon group like 2-hexenyl trimethoxysilane, What has the alkyl group which has a side chain like 2-ethylhexyl trimethoxysilane, What has a phenyl group like phenyl triethoxysilane, the thing which has a naphthyl group like 3-beta-naphthyl propyltrimethoxysilane, and the thing which has an aralkyl machine like p-vinylbenzyl trimethoxysilane are mentioned. Vinyltrimethoxysilane, a vinyl trichlorosilane, and vinyltriacetoxysilane are mentioned as an example in the case of being the basis on which Y has a vinyl group also especially in the hydrocarbon group of carbon numbers 1-25. Gamma-



methacryloxypropyl trimethoxy silane is mentioned as an example in the case of being the basis which has the basis replaced by the basis which Y has combined with the ester machine. As an example in the case of being the basis which has the basis replaced by the basis which Y has combined with the ether machine, gamma-polyoxyethylene propyltrimethoxysilane and 2-ethoxy ethyl trimethoxysilane are mentioned. Gamma-glycidoxypentyltrimethoxysilane is mentioned as an example in case Y is the basis replaced by the epoxy group. As an example in case Y is the basis replaced by the amino group, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, and gamma-ANIRINO propyltrimethoxysilane are mentioned. gamma-YUREIDO propyl triethoxysilane is mentioned as an example in case Y is the basis replaced by the basis which has a carbonyl group at the end. gamma-mercapto propyltrimethoxysilane is mentioned as an example in case Y is the basis replaced by the sulfhydryl group. gamma-chloropropyl triethoxysilane is mentioned as an example in case Y is the basis replaced by the halogen atom. gamma-phenyl sulfonyl propyltrimethoxysilane is mentioned as an example in the case of being the basis which has the basis replaced by the basis which Y has combined with the sulfonyl machine. gamma-phenyl sulfinyl propyltrimethoxysilane is mentioned as an example in the case of being the basis which has the basis replaced by the basis which Y has combined with the sulfinyl machine. gamma-nitroglycerine propyl triethoxysilane is mentioned as an example in case Y is the basis replaced by the nitro group. gamma-oximido propyl triethoxysilane is mentioned as an example in case Y is the basis replaced by the nitroso group. As an example in case Y is the basis replaced by the nitrile group, gamma-cyano ethyltriethoxysilane and gamma-cyano propyl triethoxysilane are mentioned. gamma-(4-carboxyphenyl) propyltrimethoxysilane is mentioned as an example in case Y is the basis replaced by the carboxyl group. Y can also use the silane system compound which is the basis which has a hydroxyl group in addition to the above. As such an example, N and N-II (2-hydroxyethyl) amino-3-propyl triethoxysilane is mentioned. A hydroxyl group may be the form of a silanol group (SiOH) again.

[0034] The substitution product of the above-mentioned silane system compound or a derivative can also be used, these silane system compounds -- independence -- or two or more sorts may be used. combining Silane clay complex is obtained by adding a silane system compound, after making a base interval expand for example, a bloating tendency silicate in a dispersion medium. With the above-mentioned dispersion medium, the mixed solvent of the polar solvent dissolved at water, water, and an arbitrary rate, and a water and this polar solvent is meant. As this polar solvent, amide compounds, such as ether, such as ketones, such as glycols, such as alcohols [, such as a methanol ethanol, and an isopropanol.], ethylene glycol, propylene-glycol, 1, and 4-butanediol, an acetone, and a methyl ethyl ketone, diethylether, and a tetrahydrofuran, and a dimethylformamide, the dimethyl sulfoxide which is other solvents, 2-pyrrolidone, etc. are mentioned, for example.

[0035] These polar solvents may be used independently, may be combined two or more kinds and may be used. Making a base interval expand a bloating tendency silicate in a dispersion medium can make by fully agitating this bloating tendency silicate and distributing it in this dispersion medium. Compared with the base interval of an early bloating tendency silicate, the base interval after expansion is 3 or more times preferably, and is 5 or more times still more preferably. There is especially no upper limit. However, if a base interval is expanded to about 10 or more times, although measurement of a base interval will become difficult, a bloating tendency silicate exists by the unit layer substantially in this case.

[0036] Here, in this specification, the unit layer before adding to a dispersion medium carries out the laminating of the base interval in early stages of a bloating tendency silicate mutually, and it means that it is the base interval of the bloating tendency silicate of the shape of a particle which is a state of aggregation. It can ask for a base interval by the small-angle-X-ray-diffraction method (SAXS) etc. That is, the X diffraction peak angle value in a dispersion medium and the dispersing element containing a bloating tendency silicate is measured by SAXS, and it can ask for a base interval by computing this peak angle value by applying it to the formula of Bragg.

[0037] In order to make the base interval of a bloating tendency silicate expand efficiently, the method of applying the physical external force which agitates by thousands of or more rpm, or is shown below is



mentioned. Physical external force may be applied by using the wet pulverizing method of the filler generally performed. As the wet pulverizing method of a general filler, the method of using a hard particle is mentioned, for example, a hard particle, a bloating tendency silicate, and arbitrary solvents are mixed and agitated, and the physical collision with a hard particle and a bloating tendency silicate is made to separate a bloating tendency silicate by this method. Usually, the hard particle used is a bead for filler trituration, for example, a glass bead or zirconia beads is mentioned. The bead for these trituration is chosen in consideration of the degree of hardness of a bloating tendency silicate, or the quality of the material of an agitator, and is not limited to the glass or the zirconia mentioned above. Although it is not generally numerically limited, either, since the particle size is also determined in consideration of the size of a bloating tendency silicate etc., its thing in the range of 0.1-6.0mm diameter is desirable. Although especially the solvent used here is not limited, the above-mentioned dispersion medium for example, is desirable.

[0038] As mentioned above, the base interval of a bloating tendency silicate is expanded, the cleavage of the layer which was a state of aggregation is carried out, it is torn apart, and after making it exist in individual independence, a silane system compound is added and agitated. Thus, silane clay complex is obtained by introducing this silane system compound into the front face of the layer of the bloating tendency silicate by which the cleavage was carried out. In the case of the way introduction of a silane system compound uses a dispersion medium, it may be carried out by adding and agitating a silane system compound in the dispersing element containing the bloating tendency silicate to which the base interval was expanded, and a dispersion medium. 1000 or more rpm of 1500 or more rpm of rotational frequencies of churning is more preferably set to 2000 or more rpm or the shear rate more than 1500 (1-/s) is more preferably added more than 1000 (1-/s) more than 500 (1-/s) using a wet mill etc. to introduce a silane system compound more efficiently. The upper limit of a rotational frequency is about 25000 rpm, and the upper limit of a shear rate is about 500000 (1-/s). Even if it agitates with a larger value than a upper limit or adds shearing, since an effect does not tend not to change any more, it does not need to agitate with a larger value than a upper limit.

[0039] In the case of the method using physical external force, a silane system compound can be introduced by adding a silane system compound there, carrying out wet grinding for example, applying physical external force to a bloating tendency silicate. Or a silane system compound can also be introduced into a bloating tendency silicate by adding the bloating tendency silicate to which the base interval was expanded by physical external force into a dispersion medium, and adding a silane system compound like the case of the method using the above-mentioned dispersion medium there.

[0040] when the hydroxyl group which exists in the front face of the bloating tendency silicate to which the base interval expanded introduction of the silane system compound to a bloating tendency silicic acid, and the adding-water resolvability machine and (or) hydroxyl group of a silane system compound react, a silane system compound may be introduced into a bloating tendency silicate's the silane system compound introduced into the bloating tendency silicate -- reactions further, such as a hydroxyl group, a carboxyl group, an amino group, an epoxy group, or a vinyl group, -- when it has the activity functional group, it is possible to add further such a reaction active group and the compound which can react, and to also make this compound react with this reaction active group Thus, the chain length of the functional-group chain of the silane system compound introduced into the bloating tendency silicate can be lengthened, or polarity can be changed. In this case, although the above silane system compound itself may be used as a compound added, without being limited to them, arbitrary compounds may be used according to the purpose, for example, an epoxy-group content compound, an amino-group content compound, a carboxyl group content compound, an acid-anhydride machine content compound, a hydroxyl-group content compound, etc. are mentioned.

[0041] Although a reaction fully advances at a room temperature, you may warm it if needed, warming - the maximum temperature at the time is under a decomposition temperature of the silane system compound to be used, and if it is under with the boiling point of a dispersion medium, it will be set up arbitrarily and will deal in it The amount of the silane system compound used can be prepared so that the dispersibility of the silane clay complex in a clay dispersing element, the compatibility of silane clay

complex and a resin, and the dispersibility of the silane clay complex in the inside of a film may fully increase. If required, two or more sorts of silane system compounds which have a functional group of a different kind can be used together. Therefore, although the addition of a silane system compound is not generally limited numerically, it is the 0.1 to 200 weight section to the bloating tendency silicate 100 weight section, and it is the 0.2 to 180 weight section preferably, is the 0.3 to 160 weight section more preferably, is the 0.4 to 140 weight section still more preferably, and is the 0.5 to 120 weight section especially preferably. There is an inclination for the differential powder-sized effect of the silane clay complex obtained as the amount of a silane system compound is under the 0.1 weight section to be enough, and to be lost. Moreover, above the 200 weight sections, since an effect does not change, it is not necessary to add more mostly than the 200 weight sections.

[0042] The base interval of the silane clay complex obtained as mentioned above can be expanded by existence of the introduced silane system compound compared with the base interval in early stages of a bloating tendency silicate. For example, although the bloating tendency silicate to which it distributed in the dispersion medium and the base interval was expanded will return to the state where layers condensed again if a dispersion medium is removed when not introducing a silane system compound. According to this invention, after removing a dispersion medium by introducing a silane system compound after expanding a base interval, the silane clay complex obtained may exist, without layers condensing, where a base interval is expanded, the base interval of silane clay complex -- the base interval in early stages of a bloating tendency silicate -- comparing -- 1.3 or more times -- desirable -- 1.5 or more times -- it has expanded more than double precision preferably especially by 1.7 or more times still more preferably. Thus, the compatibility of silane clay complex and a resin can be raised that a silane system compound is introduced and by expanding a base interval.

[0043] Here, it can be checked by various methods that the silane system compound has been introduced into the bloating tendency silicate. As the method of a check, the following methods are mentioned, for example. First, the silane system compound to which it is only sticking is washed and removed by washing silane clay complex using organic solvents, such as a tetrahydrofuran and chloroform. After making the silane clay complex after washing into the shape of fine particles with a mortar etc., it fully dries. Subsequently, by the aperture quality of the materials, such as a powdered potassium bromide (KBr), and the predetermined ratio, it fully mixes, silane clay complex is formed into a pressurization tablet, and the absorption band originating in a silane system compound is measured with a transmission method etc. using Fourier transform (FT)-IR. When there are few amounts of silane system compounds in which to measure to accuracy more is wished and which were case [amounts] or introduced, it is desirable to measure the fully dried powdered silane clay complex by the diffuse reflection method (DRIFT) as it is.

[0044] Moreover, it can check by various methods that the base interval of silane clay complex is expanded rather than the bloating tendency silicate. As the method of a check, the following methods are mentioned, for example. That is, the silane system compound to which it is sticking is washed by the organic solvent like the above, and it removes from silane clay complex, and after drying, it can check by the small-angle-X-ray-diffraction method (SAXS) etc. By this method, the X diffraction peak angle value originating in the field (001) of powdered silane clay complex is measured by SAXS, and it can ask for a base interval by computing by applying to the formula of Bragg. The base interval of an early bloating tendency silicate is measured similarly, and expansion of a base interval can be checked by comparing these both.

[0045] As mentioned above, after washing by the organic solvent, by measuring by SAXS etc. that the absorption band originating in the added silane system compound was observed by FT-IR etc., and the base interval is expanded rather than the bloating tendency silicate of a raw material shows that silane clay complex is generating, the loadings of the silane clay complex to the resinous principle 100 weight section which consists of thermoplastic polyester resin or polycarbonate resin in the stratified inorganic substance content resin film of this invention -- 0.001 - 12 weight section -- desirable -- 0.003 - 10 weight section -- it is 0.005 - 8 weight section more preferably. When the improvement effect of physical properties is that the loadings of silane clay complex are under the 0.001 weight section in the



inclination which is not enough and 12 weight sections are surpassed, it is in the inclination for transparency and front-face nature to be spoiled.

[0046] Moreover, typically, the rate of ash content of the stratified inorganic substance content resin film originating in silane clay complex is preferably prepared 0.003 to 8% of the weight 0.001 to 10% of the weight so that it may change with 0.005 - 6 % of the weight more preferably. When the improvement effect of physical properties is that the rate of ash content is under the 0.001 weight section in the inclination which is not enough and 10 % of the weight is surpassed, it is in the inclination for transparency and front-face nature to be spoiled.

[0047] There is especially no limit in the manufacture method of the stratified inorganic substance content resin film containing the polyester resin or the polycarbonate resin, and the silane clay complex of this invention. For example, it is obtained by film-izing the resin constituent obtained from the process which mixes the polymerization nature prepolymer of the process and (B) polyester resin which prepare (A) silane clay complex and the clay dispersing element containing a dispersion medium, or polycarbonate resin, and the above-mentioned clay dispersing element, and the process which carries out the polymerization of the (C) polymerization nature prepolymer.

[0048] With the dispersion medium used at the above-mentioned process (A), the mixed solvent of the dispersion medium used at the time of manufacture of silane clay complex, the polar solvent dissolved at same namely, water, water, and arbitrary rates, or a water and this polar solvent is meant. Are obtained, when especially the manufacture method of a clay dispersing element is not limited, for example, silane clay complex is prepared. The method using the system containing a dispersion medium and silane clay complex as it is (a direct method is called). Or the dispersion medium newly added by replacing by the dispersion medium of other requests of the dispersion medium used at the time of manufacture of silane clay complex and the method of obtaining silane clay complex (a substitution method is called). Or the method of fully mixing a desired dispersion medium with the silane clay complex which removed and prepared the dispersion medium etc. is mentioned. A point to the direct method and substitution method of dispersibility of silane clay complex are desirable.

[0049] In addition, in order to mix efficiently, the rotational frequency of churning adds the shear rate more than 500 or more rpm or 300 (1-/s). The upper limit of a rotational frequency is 25000rpm, and the upper limit of a shear rate is 500000 (1-/s). Even if it agitates with a larger value than a upper limit, since an effect does not tend not to change any more, it does not need to agitate with a larger value than a upper limit.

[0050] Early laminating and condensation structure where the bloating tendency silicate had the silane clay complex contained in the clay dispersing element obtained at a process (A) disappear nearly completely, and the interval of layers expands it, and it grows into the so-called swelling state. A base interval may be used as an index showing a swelling state. That is, the base interval of the silane clay complex in the above-mentioned clay dispersing element is 4 or more times of the base interval in early stages of a bloating tendency silicate, is 5 or more times preferably, and is 6 or more times still more preferably. There is an inclination no silane clay complex to be efficiently that a base interval is less than 4 times a differential handbill in the stratified inorganic substance content resin film of this invention.

[0051] Next, the process which mixes the polymerization nature prepolymer of a process (B), i.e., polyester resin, or polycarbonate resin and the above-mentioned clay dispersing element is performed. Here, with the above-mentioned polymerization nature prepolymer, one or more sorts chosen from a polymerization nature monomer and a low polymerization-degree object are meant. The polymerization nature monomer of polyester resin is a diol component which makes a principal component the ester plasticity derivative of the acid component which makes a principal component a dicarboxylic-acid compound and/or the ester plasticity derivative of a dicarboxylic acid and a diol compound, and/or a diol compound, and a bisphenol compound, a carbonic acid diester compound, and a phosgene are meant with the polymerization nature monomer of polycarbonate resin.

[0052] Moreover, a low polymerization-degree object means what has the molecular weight used as the melt viscosity which is the condensate obtained by the reaction of the above-mentioned polymerization

nature monomer, and is a grade which can fully carry out uniform distribution of the clay dispersing element which contains silane clay complex in a melting state, the logarithm of the low polymerization-degree object of the point of the uniform dispersibility of a clay dispersing element to polyester resin -- viscosity is under 0.4 (dl/g), and it is below 0.35 (dl/g) preferably, and is below 0.30 (dl/g) more preferably, and the viscosity average molecular weight (Mv) of the low polymerization-degree object of polycarbonate resin is less than 10000, is 8000 or less preferably, and is 6000 or less more preferably [0053] It is not limited especially as a method of acquiring the above-mentioned low polymerization-degree object. The method of depolymerizing and obtaining a part or all of thermoplastic polyester resin besides [which is made to carry out the condensation reaction of an aromatic dicarboxylic acid or its ester plasticity derivative, and a glycol compound or its ester plasticity derivatives, such as a method of esterifying an aromatic dicarboxylic acid and the method of carrying out the ester interchange of the glycol compound to aromatic dicarboxylic-acid alkyl ester, and obtains them] a method with a glycol compound with a glycol compound as a method of acquiring the low polymerization-degree object of polyester resin, for example is also mentioned, namely, -- for example, the mixture of the thermoplastic polyester resin and the glycol compound used as a raw material is heated, the method of depolymerizing in the temperature requirement near the melting point of thermoplastic polyester resin from near 150 degree C or the thermoplastic polyester resin used as a raw material is beforehand made into a melting state above the melting point of thermoplastic polyester resin, and the method of depolymerizing, while adding and agitating a glycol compound there etc. is mentioned Moreover, as a method of acquiring the low polymerization-degree object of polycarbonate resin, the method of depolymerizing and obtaining a part or all of polycarbonate resin besides the method of carrying out the ester interchange of a bisphenol compound and the carbonic acid diester compound and the method of carrying out the interfacial polycondensation reaction of a bisphenol compound and the phosgene with a carbonic acid diester compound etc. is mentioned, for example.

[0054] A catalyst required for the reaction which acquires a low polymerization-degree object is one sort chosen from the group which consists of a metallic oxide, a carbonate, acetate, and an alcoholate, or two sorts or more. The method of carrying out package mixture of the polymerization nature prepolymer and clay dispersing element which especially the method of mixture with a clay dispersing element and a polymerization nature prepolymer was not limited, for example, were used as the melting state or the solution, and the method of adding a clay dispersing element continuously to the polymerization nature prepolymer of a melting state are mentioned, although especially the addition speed of a clay dispersing element is not limited when adding continuously -- the polymerization nature prepolymer 100 weight section -- receiving -- a clay dispersing element -- a part for 0.02 - 4.0 weight section/-- desirable -- a part for 0.03 - 3.8 weight section/-- it adds continuously [it is more desirable and] at a part for 0.05 - 3.5 weight section/

[0055] And a process (C), i.e., the process which carries out the polymerization of the polymerization nature prepolymer, can be performed. Especially a polymerization method is not limited but can be made with the polymerization method of the polyester resin usually performed generally or polycarbonate resin. As such a method, the method of carrying out melt polycondensation of the polymerization nature prepolymer or the method of carrying out solid state polymerization is mentioned, for example.

[0056] The stratified inorganic substance content resin film of this invention is obtained by film-izing the resin constituent obtained by performing the above-mentioned process (A), (B), and (C). Especially the method of film-izing is not limited, for example, the extending method, a T die extrusion method, or the solution casting method is mentioned. As mentioned above, after distributing silane clay complex beforehand, dissolving polyester resin or polycarbonate resin subsequently and fully mixing in the solvent which can carry out the polyester resin or polycarbonate resin other than a method which film-izes the resin constituent obtained by a process (A), (B), and (C) in the dissolution, the method of film-izing the resin constituent obtained by removing a solvent may be used.

[0057] The structure of the silane clay complex currently distributed in the stratified inorganic substance content resin film of this invention obtained by making it such completely differs from the condensation

structure of mum size in which many layers which the bloating tendency silicate before combination had carried out the laminating. That is, by using the silane clay complex to which the silane system compound which has a matrix resin and compatibility was introduced into, and the base interval was expanded compared with the early bloating tendency silicate, layers carry out a cleavage and they subdivide independently mutually. Consequently, silane clay complex is distributed by the shape of sheet metal which became independent mutually very finely in the resin film, and the number increases remarkably compared with the bloating tendency silicate which is a raw material. The distributed state of the silane clay complex of the shape of such sheet metal may be expressed by the aspect ratio (ratio of layer length / thickness) described below, the number of particulate materials, the maximum thickness, and average thickness.

[0058] First, when an average aspect ratio is defined as being the number-average value of the ratio of the layer length / thickness of the silane clay complex distributed in the resin, the average aspect ratios of the silane clay complex in the stratified inorganic substance content resin film of this invention are 10-300, and are 15-300 preferably, Furthermore, it is 20-300 preferably. The improvement effect to the elastic modulus or dimensional stability of a stratified inorganic substance content resin film of this invention may not fully be acquired as a silane clay complex average aspect ratio is less than ten. Moreover, even if larger than 300, since an effect does not change any more, it does not need to make an average aspect ratio larger than 300.

[0059] Moreover, when the [N] value is defined as being the number of particulate materials per unit weight ratio of the bloating tendency silicate in 2 100 micrometers of resin film plane products, the [N] value of the silane clay complex in the stratified inorganic substance content resin film of this invention is 30 or more, is 45 or more preferably, and is 60 or more more preferably. Although there is especially no upper limit, if the [N] value exceeds about 1000, since an effect will not change any more, it is not necessary to make it larger than 1000. [N] A value may be calculated as follows, for example, namely, the weight ratio of the bloating tendency silicate using the particle number of the silane clay complex with which 100 micrometers of area exist in the arbitrary fields of 2 on the image which photoed the film of about 50 micrometers - 100 micrometer ** by transverse electromagnetic etc. -- **** -- it may ask by things Or it is good also considering the value which it **(ed) by the weight ratio of the bloating tendency silicate using the particle number which chooses the arbitrary fields (area is measured) where 100 or more particles exist, and exists in this field on a transverse-electromagnetic image, and was converted into 2 an area of 100 micrometers as a [N] value. Therefore, the [N] value can be quantified by using the transverse-electromagnetic photograph of a stratified inorganic substance content resin film etc.

[0060] Moreover, when average thickness is defined as being the number-average value of the bed depth of the silane clay complex distributed by the shape of sheet metal, the upper limit of the average thickness of the silane clay complex in the stratified inorganic substance content resin film of this invention is 300A or less, is 250A or less preferably, and is 200A or less more preferably. If average thickness is larger than 300A, the improvement effect to the elastic modulus or dimensional stability of a stratified inorganic substance content resin film of this invention may not fully be acquired. Although especially the lower limit of average thickness is not limited, it is larger than 10A, and preferably, it is larger than 30A and more preferably larger than 50A.

[0061] Moreover, when the maximum thickness is defined as being the maximum of the bed depth of the silane clay complex distributed in the shape of sheet metal in the stratified inorganic substance content resin film of this invention, the upper limit of the maximum thickness of silane clay complex is 1000A or less, is 900A or less preferably, and is 800A or less more preferably. If the maximum thickness is larger than 1000A, the front-face nature and transparency of a stratified inorganic substance content resin film of this invention may be spoiled. Although especially the lower limit of the maximum thickness of silane clay complex is not limited, it is larger than 10A, and preferably, it is larger than 50A and more preferably larger than 100A.

[0062] In this specification, thickness and layer length can be found from the image photoed using a microscope etc. That is, it is assumed now temporarily that the above-mentioned resin film was placed



on the X-Y side. A flake is cut down for the above-mentioned film in respect of being parallel to a X-Z side or a Y-Z side, this flake is observed using a transmission electron microscope etc. for the high scale factor of about 40,000 to 100,000 times or more, and it may ask. Measurement is placed on the elephant of the transmission electron microscope obtained by the above-mentioned method, chooses the arbitrary fields containing 100 or more silane clay complex, and can quantify them by imaging and carrying out computer processing with an image processing system etc. Or even if it measures using a ruler etc., it can also ask.

[0063] On the stratified inorganic substance content resin film of this invention, if it is the grade which does not spoil the elastic modulus of this film, transparency, and front-face nature, elastomers, such as transparency thermoplastics, such as a polyester carbonate resin, the poly ape phon resin, and a polyphenylene-ether resin, a polybutadiene, a Butadiene Styrene, natural rubber, a chlorinated butyl rubber, and an alpha olefin system copolymer, can be added if needed. In addition, you may be denaturalizing the aforementioned elastomer for the purpose which acquires compatibility with a matrix resin by unsaturation epoxy compounds, such as unsaturated-carboxylic-acid compounds, such as a maleic anhydride, and glycidyl methacrylate, etc.

[0064] Moreover, you may blend additives, such as lubricant, an antioxidant, a heat-resistant stabilizer, a weatherproof grant agent, and an antistatic agent, with the stratified inorganic substance content resin film of this invention if needed. The laminating of other arbitrary films which do not contain silane clay complex is carried out, and the stratified inorganic substance content resin film of this invention can also be considered as a laminated film.

[0065] Although especially the method of manufacturing the aforementioned laminated film is not limited, the method of making the stratified inorganic substance content resin film of this invention form by the casting method, the method of making other films form by the casting method on the stratified inorganic substance content resin film of this invention conversely, etc. are mentioned, for example on the method of pasting up the stratified inorganic substance content resin film of this invention, and other films with adhesives etc., and other films.

[0066] An elastic modulus and intensity can be improved in the stratified inorganic substance content resin film of this invention, without spoiling transparency and surface smooth nature, since silane clay complex is carrying out uniform distribution with the thin tabular very finely. The resin film obtained by this invention can mainly be used as a magnetic-recording tape, the film for packing, an insulating material, food-grade wrapping, and a medical-application material.

[0067]

[Example] Although an example explains this invention still in detail below, this invention is not limited at all by these examples. The main raw materials used in an example and the example of comparison are shown collectively below. In addition, especially when not refusing, refining of a raw material is omitted.

(Polyester resin)

- the polyethylene-terephthalate resin by PET:Kanebo, Ltd., a tradename PBK2, and a logarithm -- viscosity (eta_{inh}) = 0.63 (dl/g) (PET is called henceforth) (polymerization nature prepolymer)
- Dimethyl terephthalate : the Wako Pure Chem make, the Wako best (DMT is called henceforth)
- 2, 6-naphthalene dicarboxylic-acid dimethyl : the Wako Pure Chem make, the 1st class (NDC is called henceforth) of Wako
- screw hydroxyethyl terephthalate: -- a day -- made in Cao Maruzen Chemical and NISSO-BHET (BHET is called henceforth)
- What was obtained by depolymerizing PET in EG was used. It is shown in an example for details.
- 2 chlorination iso free-wheel-plate roil : the Wako Pure Chem make, the Wako standard item (IPC is called henceforth)
- 2 terephthaloyl chlorides : the Wako Pure Chem make, the 1st class (TPC is called henceforth) of Wako
- 2 and 2'-screw (4-hydroxyphenyl)-propane (bisphenol A) : the Wako Pure Chem make, the 1st class (bisphenol A is called henceforth) of Wako

- p-t-butylphenol : the Wako Pure Chem make, made in [diethyl carbonate:ALDRICH] the 1st class of Wako, a special grade chemical (DEC is called henceforth)
(Bloating tendency silicate)
- The montmorillonite used the natural montmorillonite from Yamagata Prefecture (base interval =13A).

- The synthetic smectite of Make [hectorite / CO-OP CHEMICAL] : Lucentite SWN (base interval =13A) was used (a hectorite is called henceforth).

- The bloating tendency mica mixed the pulverizing object of talc 25.4g and 4.7g of sodium silicofluorides, and what was heat-treated at 800 degrees C was used (base interval =12A).

(Silane system compound)

- gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane : the Nippon Unicar make, A-1120 (A1120 is called henceforth)

- gamma-(polyoxyethylene) propyltrimethoxysilane : the Nippon Unicar make, A-1230 (A1230 is called henceforth)

(Dispersion medium)

- Ethylene glycol : the NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make, monochrome ethylene glycol (they are EG and ** ** henceforth)

- Methylene chloride : the evaluation method in the Wako Pure Chem make, the Wako best, an example, and the example of comparison is shown collectively below.

(FT-IR) Centrifugal separation was performed and the supernatant was separated, after washing and removing the silane system compound which adds to tetrahydrofuran (THF) 50ml, agitates 1.0g of silane clay complex for 24 hours, and is adsorbing it. This washing operation was repeated 3 times. After fully mixing about 1mg of silane clay complex and about 200mg of KBr powder fully dried after washing using a mortar, the KBr disk for measurement was produced using the desk press. Subsequently, it measured with the transmission method using the infrared spectrograph (the Shimadzu Corp. make, 8100M). 4cm-1 and the number of times of a scan made resolution 100 times using the MCT detector which cooled the detector by liquid nitrogen.

(Measurement of a distributed state) About silane clay complex, it carried out as follows using transverse electromagnetic.

[0068] The resin film with a thickness of 50-100 micrometers was observed. Observation photography of the distributed state of silane clay complex was carried out by one 40,000 to 1 million times the scale factor of this by 80kV of acceleration voltage using the transmission electron microscope (JEOL JEM-1200EX). In the transverse-electromagnetic photograph, the field where 100 or more particulate materials exist was chosen, and it measured by processing a particle number ([N] value), thickness, and layer length using the image-analysis equipment PIASIII of interchange Qwest, Inc. the manual measurement using the ruler with a graduation, or if needed. The average aspect ratio was made into the number-average value of the layer length of each silane clay complex, and the ratio of thickness, [N] Measurement of a value was performed as follows. First, it asks for the particle number of the silane clay complex which exists in the selected field on a transverse-electromagnetic image. Apart from this, the rate of ash content of the resin film originating in silane clay complex is measured. The above-mentioned particle number was *(ed) at the rate of ash content, and the value converted into 2 an area of 100 micrometers was made into the [N] value.

[0069] The number-average value of the thickness of each silane clay complex and the maximum thickness made average thickness the greatest value in the thickness of each silane clay complex. The particulate material was large, and when observation by transverse electromagnetic was unsuitable, the [N] value was calculated by the same method as the above using the optical microscope (optical microscope BH-2 made from Olympus Optics). However, if needed, melting of the sample was carried out at 260-270 degrees C using the hot stage THM600 made from LINKAM, and it measured the state of a particulate material with the melting state.

[0070] The aspect ratio of the particulate material which is not distributed to a tabular was made into the value of a major axis/minor axis. Here, if the rectangle from which area serves as the minimum in a

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

micro mirror image etc. among the rectangles which the target particle circumscribes is assumed to be a major axis, the long side of the rectangle will be meant. Moreover, with a minor axis, the shorter side of the rectangle used as the above-mentioned minimum is meant.

(Measurement of the base interval by the small-angle-X-ray-diffraction method (SAXS)) The base interval was measured using the X-ray generator (the product made from Physical science Electrical machinery, RU-200B) on measurement conditions (target CuK alpha rays, nickel filter, the voltage of 40kV, 200mA of current, scanning angle $2\theta=0.2-16.0$ degree, and step angle $=0.02$ degree).

[0071] The base interval computed the small-angle-X-ray-diffraction peak angle value by having substituted it for the formula of Bragg. However, when the check of a small angle X-ray peak angle value was difficult, the layer fully carried out the cleavage, and crystallinity disappeared substantially, or since a peak angle value was 0.8 degrees or less about, the check considered that it was difficult, and it could be $>100\text{\AA}$ as an evaluation result of a base interval.

Electromagnetic Sanko Electronic Lab thickness gage: (Thickness of a film) The thickness of a film was measured using SP-1100D.

(Traction characteristics) According to JISK7127, the modulus of elasticity in tension in speed-of-testing 500 mm/s was measured in 25 degrees C.

(Heat ray expansion coefficient) It measured using SSC-5200 and TMA-120C made from SEIKO Electron.

The surface roughness meter by Tokyo Seimitsu Co., Ltd.: (Center line granularity) Center line granularity was measured using surfcom1500A.

The haze measuring instrument made from Nippon Denshoku Industry: (Haze (haze value)) According to JISK7105, the haze of a film was measured using the turbidity meter A300.

(Oxygen permeability) According to JISK7126, it measured using the oxygen transmissometry equipment OXTRAN by Nissei Sangyo Co., Ltd.

(Moisture vapor transmission) According to JISK7126, it measured using the moisture-vapor-transmission measuring device PERMATRAN by Nissei Sangyo Co., Ltd.

(Logarithm viscosity) After drying obtained PET or the PEN resin film (140 degrees C, 4 hours), about 100mg was weighed precisely, a phenol / 2, and 20ml of 2-tetrachloroethane (1/1, weight ratio) mixed solvents were added, and it dissolved at 120 degrees C. [1, 1 and 2] the measurement temperature of 25 degrees C, an Ubbelohde viscometer, and an automatic viscosity measuring device (made in Lauda, BISUKO timer) -- using -- measurement of solution viscosity -- carrying out -- the logarithm from the following formula -- it asked for viscosity (eta_{inh})

$\eta_{inh} = \{ \ln (t/t_0) \} / C$ (however, inside of a formula and t the value of a solution and t₀ the value of only a mixed solvent and C concentration (g/dl))

(GPC) PAR resin film about 4mg was dissolved in chloroform about 6g. After filtering with 0.5-micrometer filter (product made from PTFE), on condition that a part for column temperature [of 40 degrees C], carrier solvent chloroform, and flow rate 1mL/, and the amount L of injections of 10micro, **** measurement for GPC made from WATERS was performed, and weight average molecular weight (M_w) was calculated by polystyrene conversion.

(Viscosity average molecular weight) After drying obtained PC resin film (120 degrees C, 4 hours), about 100mg was weighed precisely, and chloroform 20ml was added and it dissolved. Limiting viscosity ([eta]) was measured using the measurement temperature of 25 degrees C, the Ubbelohde viscometer, and the automatic viscosity measuring device (made in Lauda, BISUKO timer), and the viscosity average molecular weight (M_v) was computed from the following formula.

[eta] The rate of ash content of the resin film originating in $=1.2 \times 10^{-4} \times M_v^{0.82}$ (rate of ash content) silane clay complex (or bloating tendency silicate) was measured according to JISK7052.

: (Examples 1-4 of manufacture) A 125g bloating tendency silicate is added to ion exchange water of 3500g of introduction of the silane system compound to a bloating tendency silicate, and it agitated for 5 minutes and was made to distribute 5000 rpm using the wet mill by NIPPON SEIKI CO., LTD. Then, using the simple pipet, after the following silane system compound was dropped, silane clay complex was prepared by agitating further. A1120 (gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane) used



the silane system compound as it was, and A1230 (gamma-polyoxyethylene propyltrimethoxysilane) used what was hydrolyzed with the water prepared to pH 3.0 with the hydrochloric acid.

[0072] The check of silane clay complex was performed by measuring the absorption band of the functional group which originates in a silane system compound by FT-IR, although the base interval was measured by SAXS and ** which separated the solid content, dried and was ground from the dispersing element was washed by THF. The result was shown in Table 1.

(Example 1) 1800g EG was added to 3600g of A-Mo-water obtained in the example 1 of manufacture, it fully mixed, and the clay dispersing element (A-Mo-EG is called) containing silane clay complex and EG was prepared by performing churning at the temperature of about 100-130 degrees C for about 4 hours, and removing water. The base interval of the silane clay complex in a clay dispersing element was >100Å.

[0073] The following operations were performed apart from manufacture of a clay dispersing element. Depolymerization of PET was performed supplying 2500g PET, 650g EG, and a 7.5g hindered phenol system stabilizer (AO60 being called the ADEKA stub AO60 made from Asahi Electrification, and henceforth) to the polymerization machine which attached the distilling tube, agitating to it with the reaction temperature of 180-240 degrees C under a dryness nitrogen air current for 30 minutes per hour [about], and making superfluous EG flow into it, the logarithm of the PET prepolymer obtained after depolymerization -- viscosity was 0.11 (dl/g) 1800g clay dispersing element A-Mo-EG was continuously added under the dryness nitrogen air current, having kept the above-mentioned PET prepolymer at 230-250 degrees C, and agitating by 100 - 180rpm. The addition speed of a clay dispersing element is about 2000g/hour. After clay dispersing element addition, after removing 70% of the weight or more of used EG out of a system, carrying out the temperature up of the system to 280 degrees C, silane clay complex content PET was obtained by decompressing a system (0.5 - 5.0torr) and performing melt polycondensation.

[0074] After drying the obtained silane clay complex content PET (130 degrees C, 5 hours), the extruder which has a T die performed extrusion at 280 degrees C, quenching solidification was carried out, and the amorphous sheet was obtained. Between the heating roller and the cooling roller, it was extended to lengthwise at 80 degrees C, and the obtained sheet was extended 3.8 times in the longitudinal direction at 3.7 times and 95 degrees C. Subsequently, the PET film (105micro of thickness) containing silane clay complex was obtained and evaluated by performing heat treatment for the film after extension at 200 degrees C. An evaluation result is shown in Table 2.

(Example 2) The E-Mo-water obtained in the example 2 of manufacture was used as a clay dispersing element. The base interval of the silane clay complex in this clay dispersing element was >100Å.

[0075] Heating 3600g clay dispersing element E-Mo-water at 80-90 degrees C, add 3300g BHET, and it was made to dissolve, and agitated and mixed by 100 - 300rpm. The aforementioned mixture was dehydrated over about 3 hours at about 120-140 degrees C (the water of a minute amount is included). Subsequently, silane clay complex content PET was obtained by supplying 7.5g AO60 and 0.45g (Sb 2O3 being called Sb 2O3 and henceforth) of antimony trioxides which are a polymerization catalyst, and performing melt polycondensation by the polymerization temperature of 280 degrees C, the degree 0.5 of reduced pressure - 5.0torr.

[0076] Then, the PET film (101 micrometers of thickness) containing silane clay complex was obtained and evaluated by film-izing by the same method as an example 1.

(Example 3) The A-helium-water obtained in the example 3 of manufacture was used as a clay dispersing element. The base interval of the silane clay complex in this clay dispersing element was >100Å.

[0077] Instead of clay dispersing element E-Mo-water, silane clay complex content PET was obtained by the same method as an example 2 except having used 3600g clay dispersing element A-helium-water. Then, the PET film (105 micrometers of thickness) containing silane clay complex was obtained and evaluated by film-izing by the same method as an example 1.

[0078] (Example 4) 1800g EG was added to 3600g of A-Mi-water obtained in the example 4 of manufacture, it fully mixed, and the clay dispersing element (A-Mi-EG is called) containing silane clay



complex and EG was prepared by performing churning at the temperature of about 100-130 degrees C for about 4 hours, and removing water. The base interval of the silane clay complex in a clay dispersing element was >100A.

[0079] The following operations were performed apart from manufacture of a clay dispersing element. 2500g DMT, 1600g EG, and titanium tetrapod butoxide (Ti₄(OBu)) of 7.5g of AO(s) 60 and 0.60g were supplied to the distilling tube and the autoclave which attached the fractionating tower, it agitated with the reaction temperature of about 150-190 degrees C for about 3 hours, the ester interchange of DMT and the EG was carried out, and the PET prepolymer was prepared, the logarithm of this prepolymer -- viscosity was 0.06 (dl/g) 1800g clay dispersing element A-Mi-EG was continuously added under the dryness nitrogen air current, having kept the above-mentioned PET prepolymer at 230-250 degrees C, and agitating by 100 - 180rpm. The addition speed of a clay dispersing element is about 2000g/hour. After clay dispersing element addition, after removing 70% of the weight or more of used EG out of a system, carrying out the temperature up of the system to 280 degrees C, silane clay complex content PET was obtained by decompressing a system (0.5 - 5.0torr) and performing melt polycondensation.

[0080] Then, the PET film (99 micrometers of thickness) containing silane clay complex was obtained and evaluated by film-izing by the same method as an example 1.

(Example 5) The PET film (102 micrometers of thickness) which contains silane clay complex by the same method as an example 1 was obtained. Subsequently, after heating this film at 140 degrees C, by extending further 1.3 times and making it powerful, it powerful-turned and evaluated.

[0081] (Example 1 of comparison) 2500g DMT, 1600g EG, and Ti(OBu)₄ of 7.5g of AO(s) 60 and 0.60g were supplied to the distilling tube and the autoclave which attached the fractionating tower, it agitated with the reaction temperature of about 150-190 degrees C for about 3 hours, the ester interchange of DMT and the EG was carried out, and the PET prepolymer was prepared, the logarithm of this prepolymer -- viscosity was 0.06 (dl/g) Subsequently, after removing 70% of the weight or more of used EG out of a system, carrying out the temperature up of the system to 280 degrees C, PET was obtained by decompressing a system (0.5 - 5.0torr) and performing melt polycondensation.

[0082] The film (103 micrometers of thickness) was carried out, and the same method as an example 1 estimated.

(Example 2 of comparison) The PET film (104 micrometers of thickness) was obtained by the same method as the example 1 of comparison. Subsequently, the powerful-sized biaxial extension PET film was obtained and evaluated by making it powerful by the same method as an example 4.

[0083] (Example 3 of comparison) The dryblend of the PET [2500g and 125g] montmorillonite and 7.5g AO60 which were obtained with the same polymerization method as the example 1 of comparison was carried out. Subsequently, the resin constituent containing PET and a montmorillonite was obtained using the 30mm biaxial extruder (the product made from Japanese-made Steel, LABOTEX30) by carrying out melting kneading by the setting temperature of 260-280 degrees C, and rotational frequency 100rpm. Subsequently, it carried out film-ization (103 micrometers of thickness), and the same method as an example 1 estimated.

[0084] (Example 4 of comparison) 1800g EG and the 125g montmorillonite were mixed. The base interval of the montmorillonite in the aforementioned mixed liquor was 17A, and was 1.3 times the base interval in early stages of a montmorillonite. Subsequently, the above-mentioned mixed liquor was used instead of the clay dispersing element (A-Mo-EG), and also melt polycondensation was performed like the example 1, the resin constituent containing PET and a montmorillonite was obtained, and it evaluated by performing film-ization (102 micrometers of thickness).

[0085] (Example 5) The clay dispersing element (A-Mo-EG) which contains silane clay complex and EG by the same method as an example 1 was prepared. The following operations were performed apart from manufacture of a clay dispersing element. 2500g NDC, 1600g EG, and Ti(OBu)₄ of 7.5g of AO(s) 60 and 0.60g were supplied to the distilling tube and the autoclave which attached the fractionating tower, it agitated with the reaction temperature of about 190 degrees C for about 3 hours, the ester interchange of NDC and the EG was carried out, and the PEN prepolymer was prepared, the logarithm



of this prepolymer -- viscosity was 0.09 (dl/g) 1800g clay dispersing element A-Mo-EG was continuously added under the dryness nitrogen air current, having kept the above-mentioned PEN prepolymer at 230-250 degrees C, and agitating by 100 - 180rpm. The addition speed of a clay dispersing element is about 2000g/hour. After removing 70% of the weight or more of used EG out of a system, carrying out the temperature up of the system to 280 degrees C after adding a clay dispersing element, the silane clay complex content PEN resin was obtained by decompressing a system (0.5 - 5.0torr) and performing melt polycondensation.

[0086] Then, the PEN film (103 micrometers of thickness) containing silane clay complex was obtained and evaluated by film-izing by the same method as an example 1.

(Example 6) 1800g EG was added to 3600g of E-Mo-water obtained in the example 2 of manufacture, it fully mixed, and the clay dispersing element (E-Mo-EG is called) containing silane clay complex and EG was prepared by performing churning at the temperature of about 100-130 degrees C for about 4 hours, and removing water. The base interval of the silane clay complex in a clay dispersing element was >100A.

[0087] The following operations were performed apart from manufacture of a clay dispersing element. That is, the silane clay complex content PEN resin was obtained by the same method as an example 4 instead of clay dispersing element A-Mo-EG except having used 1800g clay dispersing element E-Mo-EG. Then, the PEN film (101 micrometers of thickness) containing silane clay complex was obtained and evaluated by film-izing by the same method as an example 1.

[0088] (Example 5 of comparison) 2500g NDC, 1600g EG, and Ti (OBu)₄ of 7.5g of AO(s) 60 and 0.60g were supplied to the distilling tube and the autoclave which attached the fractionating tower, it agitated with the reaction temperature of about 190 degrees C for about 3 hours, the ester interchange of NDC and the EG was carried out, and the PEN prepolymer was prepared, the logarithm of this prepolymer -- viscosity was 0.09 (dl/g) Subsequently, after removing 70% of the weight or more of used EG out of a system, carrying out the temperature up of the system to 280 degrees C, the PEN resin was obtained by decompressing a system (0.5 - 5.0torr) and performing melt polycondensation.

[0089] The film (100 micrometers of thickness) was carried out, and the same method as an example 1 estimated.

(Example 6 of comparison) The dryblend of the PEN resins [2500g and 125g] montmorillonite and 7.5g AO60 which were obtained by the same method as the example 5 of comparison was carried out. Subsequently, the resin constituent containing PEN and a montmorillonite was obtained using the 30mm biaxial extruder (the product made from Japanese-made Steel, LABOTEX30) by carrying out melting kneading by the setting temperature of 270-290 degrees C, and rotational frequency 100rpm.

[0090] It film-ized (102 micrometers of thickness), and the same method as an example 1 estimated.

(Example 7 of comparison) The mixed liquor containing EG and a montmorillonite was prepared by the same method as the example 4 of comparison. Subsequently, the above-mentioned mixed liquor was used instead of the clay dispersing element (A-Mo-EG), and also melt polycondensation was performed like the example 5, the resin constituent containing PEN and a montmorillonite was obtained, and it evaluated by performing film-ization (103 micrometers of thickness).

(Example 7) The E-Mo-water obtained in the example 3 of manufacture was dried, and powdered silane clay complex was obtained. The base interval of this silane clay complex was 23A.

[0091] The methylene chloride was used as a dispersion medium. The clay dispersing element (E-Mo-MC) containing a methylene chloride and silane clay complex was prepared by adding 120g silane clay complex to the methylene chloride of 14000mL(s), agitating for 30 minutes and mixing 5000 rpm, using the wet mill by NIPPON SEIKI CO., LTD. The base interval of the silane clay complex in the above-mentioned clay dispersing element was 85A.

[0092] The following operations were performed apart from manufacture of a clay dispersing element. After supplying 1280g bisphenol A, 41g p-t-butylphenol, the 10g following ***** sodium, and 5-N sodium-hydroxide solution of 2870mL the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind, and in the ion exchange water of 12000mL, and fully mixing, it cooled at 5 degrees C and the alkali solution of a phenolic compound was prepared.



[0093] On the other hand, 945g IPC and 235g TPC were dissolved into above clay dispersing element 12000mL, it cooled at 5 degrees C, and the clay dispersing element which the dicarboxylic-acid compound dissolved was prepared. Subsequently, benzyl triethyl ammoniumchloride 19g which is 4000ml of ion exchange water and a layer move catalyst was taught into the reaction container prepared independently under nitrogen-gas-atmosphere mind, and the solution cooled at 5 degrees C was prepared.

[0094] The polymerization of the PAR was carried out by adding continuously over about 30 minutes simultaneously, and agitating the alkaline-water solution of the aforementioned phenolic compound prepared beforehand, and a dicarboxylic-acid compound content clay dispersing element for 3 hours, agitating the cooled solution including the aforementioned layer move catalyst by 500 - 800rpm. The neutralization and rinsing desalting of a system which were obtained were performed, and the methylene-chloride solution containing silane clay complex and PAR was obtained.

[0095] Film-ization was performed as follows. On the substrate, the methylene-chloride solution containing above-mentioned silane clay complex and above-mentioned PAR was cast, and it dried. Dryness was begun from the room temperature and temperature was gradually raised even to 70 degrees C. When the film-like thing peeled from the substrate, drying temperature was raised to 120 degrees C, and it dried for 5 minutes. The PAR film (103 micrometers of thickness) containing silane clay complex was obtained by heat-treating at 160 degrees C by 140 more degrees C for 15 minutes for 15 minutes. Evaluation was performed like the example 1.

[0096] (Example 8) The E-Mo-water obtained in the example 3 of manufacture was dried, and powdered silane clay complex was obtained. Clay dispersing element E-Mo-MC was prepared by throwing in 6.6g of silane clay complex, carrying out churning mixture (churning during 6000rpm 30 minutes), and distributing a 1000g methylene chloride. The base interval of the silane clay complex in the above-mentioned clay dispersing element was 85A. Then, 220g PAR was added, 200 rpm, agitate for 30 minutes, it was made to dissolve, and silane clay complex and the methylene-chloride solution containing PAR (what the methylene chloride was used instead of clay dispersing element E-Mo-MC, and also carried out the polymerization and was obtained on the same conditions as an example 7) were obtained. Film-ization (101 micrometers of thickness) was performed like the example 7, and it evaluated.

[0097] (Example 8 of comparison) The methylene chloride was used instead of the clay dispersing element (E-Mo-MC), and also the polymerization of the PAR was carried out by the same method as an example 7. Threw the 220g PAR resin into 1000g of methylene chlorides, and agitate for 30 minutes, it was made to dissolve 200 rpm, and the methylene-chloride solution of PAR was obtained. Subsequently, it carried out film-ization (103 micrometers of thickness), and the same method as an example 7 estimated.

[0098] (Example 9 of comparison) The methylene chloride was used instead of the clay dispersing element (E-Mo-MC), and also the polymerization of the PAR was carried out on condition that the same method as an example 7. The dryblend of an above-mentioned PAR resins [2500g and 125g] montmorillonite and 7.5g AO60 was carried out. Subsequently, the resin constituent containing PAR and a montmorillonite was obtained using 30mm biaxial extruder (the product made from Japanese-made Steel, LABOTEX30) by carrying out melting kneading by the setting temperature of 290-310 degrees C, and rotational frequency 100rpm.

[0099] It carried out film-ization (102 micrometers of thickness), and the same method as an example 7 estimated.

(Example 9) 1800g DEC was added to 3600g of A-Mo-water obtained in the example 1 of manufacture, it fully mixed, and the clay dispersing element (A-Mo-DEC is called) containing silane clay complex and DEC was prepared by agitating for about 2 hours, decompressing and removing water at the temperature of about 50-70 degrees C. The base interval of the silane clay complex in a clay dispersing element was >100A.

[0100] The following operations were performed apart from manufacture of a clay dispersing element. The screw ethyl carbonate of bisphenol A containing silane clay complex was prepared by supplying to



an autoclave, carrying out bubbling of 500g bisphenol A, aforementioned clay dispersing element A-Mo-DE/C, and the 10g dibutyltin oxide, and making them react with the temperature of 160 degrees C, pressure 7 kg/cm², and dryness nitrogen gas. Subsequently, screw ethyl carbonates [of bisphenol A containing the above-mentioned silane clay complex / 450g and 0.15g] dibutyltin oxide was supplied to the reactor, and PC resin containing silane clay complex was obtained by making it react for 5 hours 50 mmHg whenever [reaction temperature / of 230 degrees C - 240 degrees C /, and reduced pressure]. [0101] Film-ization was performed as follows. First, 200g of PC resins containing the above-mentioned silane clay complex was fully dissolved in the 1000g methylene chloride, and the methylene-chloride solution was obtained. This methylene-chloride solution was cast on the substrate, and the solvent was dried at 70 degrees C from the room temperature. The film was exfoliated from the base after dryness and PC film (103 micrometers of thickness) containing silane clay complex was obtained by heat-treating further on the conditions which are called at 5 minutes and 130 degrees C, and are called 15 minutes at 150 degrees C by 100 degrees C for 15 minutes. Evaluation was performed like the example 1.

[0102] (Example 10) The E-Mo-water obtained in the example 3 of manufacture was dried, and powdered silane clay complex was obtained. The methylene chloride was used as a dispersion medium. The clay dispersing element (E-Mo-MC) containing a methylene chloride and silane clay complex was prepared by adding 15g silane clay complex to the methylene chloride of 3000mL(s), agitating for 30 minutes and mixing 5000 rpm, using the wet mill by NIPPON SEIKI CO., LTD. The base interval of the silane clay complex in the above-mentioned clay dispersing element was 85A. The following operations were performed apart from manufacture of a clay dispersing element.

[0103] Having supplied and agitated 550g bisphenol A, the above-mentioned clay dispersing element, 1.7N sodium-hydroxide solution 3000mL, and tributylamine 5g in the reaction container, and cooling at 5-10 degrees C, the phosgene was blown for 90 minutes and the methylene-chloride solution containing silane clay complex and PC resin was obtained by continuing churning for further 3 hours.

[0104] Film-ization (104 micrometers of thickness) was performed like the example 8, and it evaluated.

(Example 11) The E-Mo-water obtained in the example 3 of manufacture was dried, and powdered silane clay complex was obtained. 7.5g of silane clay complex was thrown into the 1000g methylene chloride, churning mixture was carried out (churning during 6000rpm 30 minutes), and the clay dispersing element was prepared. The base interval of the silane clay complex in the above-mentioned clay dispersing element was 85A. Then, 250g polycarbonate resin was added, 200 rpm, agitate for 30 minutes, it was made to dissolve, and the methylene-chloride solution containing silane clay complex and PC was obtained. Film-ization (103 micrometers of thickness) was performed like the example 8, and it evaluated.

[0105] (Example 10 of comparison) The methylene chloride was used instead of the clay dispersing element (E-Mo-MC), and also the polymerization of the PC was carried out by the same method as an example 9. Threw 250g PC resin into 1000g of methylene chlorides, and agitate for 30 minutes, it was made to dissolve 200 rpm, and the methylene-chloride solution of PC was obtained. Subsequently, it film-ized (101 micrometers of thickness), and the same method as an example 8 estimated.

[0106] (Example 11 of comparison) The methylene chloride was used instead of the clay dispersing element (E-Mo-MC), and also the polymerization of the PC was carried out by the same method as an example 9. The dryblend of an above-mentioned PC resins [2500g and 125g] montmorillonite and 7.5g AO60 was carried out. Subsequently, the resin constituent containing PC and a montmorillonite was obtained using the 30mm biaxial extruder (the product made from Japanese-made Steel, LABOTEX30) by carrying out melting kneading by the setting temperature of 280-300 degrees C, and rotational frequency 100rpm. It carried out film-ization (102 micrometers of thickness), and the same method as an example 8 estimated.

[0107]

[Effect of the Invention] As mentioned above, as explained in full detail, the separation cleavage of the unit layers of a bloating tendency silicate is carried out into polyester resin or a polycarbonate resin film. The floc of one bloating tendency silicate is subdivided very much in the layer of much shape of very



minute sheet metal. Namely, by making or more into 30 the particle number per unit ratio of the silane clay complex which average aspect ratios (ratio of layer length / thickness) are 10-300, and exists in area of 100 micrometers 2 of a film An elastic modulus, dimensional stability, and gaseous permeability can be improved without spoiling the transparency and front-face nature of a resin film. As for subdividing a bloating tendency silicate in the shape of sheet metal like the above in polyester resin or a polycarbonate resin film, it is indispensable to introduce a silane system compound into a bloating tendency silicate, and to consider as silane clay complex.

[0108]

[Table 1]

表1

製造例		1	2	3	4
イオン交換水	g	3500	3500	3500	3500
モンモリロナイト		125	125		
ヘクトライト				125	
膨潤性雲母					125
A1120		13		13	25
A1230			20		
単離した粘土複合体の底面間隔	A	26	23	32	17
FT-IRで測定された官能基		1級アミノ基 2級アミノ基 エチレン基	エーテル基 エチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 エチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 エチレン基
呼称		A-Mo-水	E-Mo-水	A-He-水	A-Mi-水

[0109]

[Table 2]

表2

			実施例					比較例			
			1	2	3	4	5	1	2	3	4
フィルム の 組成	PET	重量部	100								
	シラン粘土複合体a (*1)		5				5				
	シラン粘土複合体b (*2)			5							
	シラン粘土複合体c (*3)				5						
	シラン粘土複合体d (*4)					5					
	モンモリロナイト								5	5	
樹脂 の 重合 工程	用いた 粘土	A-Mo-EG	○				○				
		E-Mo-水		○							
	分散体	A-He-水			○						
		A-Mi-EG				○					
	重合	EGとモンモリロナイトの混合液									○
	重合性	PETオリゴマー(*5)	○				○				○
プレ ミキサー		BHET		○	○						
		DMT				○					
PET樹脂とモンモリロナイトを得比溶解凝結した									○		
フィルム化時の強化工程の有無							○		○		
評価 結果	平均アスペクト比		215	106	45	75	211	未測定		1.5(*6)	1.5(*6)
	分散粒子数	個/100 μm^2 wt%	162	113	68	799	165	未測定		1	10
	平均層厚	Å	60	116	250	52	52			12万(*7)	3600(*7)
	最大層厚	Å	250	480	890	110	250			90万(*8)	8800(*8)
	炭分率(JSK7052)	wt%	4.8	4.8	4.9	1.5	4.8	0	C	4.9	4.9
	対数粘度[n in h]	cl/g	0.65	0.66	0.67	0.66	0.65	0.68	0.68	0.58	0.67
	引張弾性率(JSK7127)	kg/mm ²	640	580	520	650	760	420	580	425	448
	熱線膨張係数(ASTM C117)	$\text{cm/cm} \cdot ^\circ\text{C} \times 10^{-5}$	1.3	1.5	1.8	1.1	1.2	2.7	2.6	2.7	2.7
	中心線粗さ	μm	0.006	0.006	0.008	0.004	0.004	0.004	0.004	C152	0.10
	ヘーズ(JSK7105)	%	1.3	1.5	1.7	1.1	1.3	1.1	1.1	37.8	32.5
	酸素透過率(JSK7126)	$\text{cc/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$	1.0	1.3	1.8	0.8	1.0	3.0	2.9	3.0	3.0

(*1): モンモリロナイトにA1120を導入したもの

(*2): モンモリロナイトにA1230を導入したもの

(*3): ヘクトライトにA1120を導入したもの

(*4): 膨潤性雲母にA1120を導入したもの

(*5): PETをEGで解重合して得られたもの

(*6): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長さ/短径比とした。

(*7): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の平均値とした。

(*8): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

[0110]

[Table 3]

表3

			実施例		比較例		
			6	7	5	6	7
フィルム組成	PEN		100				
	シラン粘土複合体a (*1)	重量部	5				
	シラン粘土複合体b (*2)			5			
	モンモリロナイト					5	5
樹脂の重合工程	用いた A-Mo-EG		○				
	分散体 E-Mo-EG			○			
	EGとモンモリロナイトの混合液						○
	重合性プレポリマー=PENオリゴマー(*3)		○	○			○
PEN樹脂とモンモリロナイトを押出熔融混練した。						○	
評価結果	平均アスペクト比		191	88		1.5(*4)	1.5(*4)
	分散粒子数	個/100 $\mu\text{m}^2\cdot\text{wt\%}$	134	72	未測定	1	9
	平均層厚	Å	72	138		3.3万(*5)	3800(*5)
	最大層厚	Å	280	610		93万(*6)	9200(*6)
	灰分率(JISK7052)	wt%	4.8	4.8	0.0	4.9	4.9
	対数粘度[η_{inh}]	dl/g	0.68	0.68	0.7	0.71	0.70
	引張弾性率(JISK7127)	kg/mm ²	810	725	580	590	612
	熱線膨張係数(ASTM C117)	cm/cm $\cdot^\circ\text{C}\times 10^{-5}$	1.0	1.2	1.9	1.9	1.9
	中心線粗さ	μm	0.006	0.008	0.004	0.154	0.112
	ヘーズ(JISK7105)	%	1.3	1.5	1.1	38.2	33.9
	酸素透過率(JISK7126)	cc/m ² $\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$	0.5	0.7	1.2	1.2	1.2

(*1): モンモリロナイトにA1120を導入したもの

(*2): モンモリロナイトにA1230を導入したもの

(*3): NDCとEGとのエステル交換から得られたもの

(*4): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(*5): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*6): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

[0111]

[Table 4]



表4

			実施例		比較例	
			8	9	8	9
フィルム組成	PAR	重量部	100			
	シラン粘土複合体b (*1) モンモリロナイト		5	5		5
重合	用いた粘土分散体 = E-Mo-MC		○	○		
工程	重合性プレポリマー=IPC+TPC+ビスフェノールA		○			
E-Mo-MCにPAR樹脂を溶解し、次いで脱溶媒した。				○		
PAR樹脂とモンモリロナイトを押出熔融混練した						○
評価結果	平均アスペクト比		105	95		1.5(*2)
	分散粒子数	個/100 μm^2 ・wt%	101	71	未測定	2
	平均層厚	Å	125	139		2.5万(*3)
	最大層厚	Å	510	615		73万(*4)
	灰分率(JISK7052)	wt%	4.8	4.8	0.0	4.9
	重量平均分子量(Mw)	$\times 10^4$	6.3	6.5	8.8	6.7
	引張弾性率(JISK7127)	kg/mm ²	245	228	188	184
	熱線膨張係数(AS™MC117)	cm/cm・°C $\times 10^{-5}$	3.6	3.9	5.2	6.3
	中心線粗さ	μm	0.009	0.008	0.004	0.154
	ヘーズ(JISK7105)	%	1.3	1.5	0.8	38.2
	透湿度(JISZ0208)	g・cm ² ・24hr	18.6	21.8	45.0	45.0

(*1): モンモリロナイトにA1230を導入したもの

(*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径/短径比とした。

(*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*4): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

[0112]

[Table 5]



表5

			実施例			比較例	
			10	11	12	10	11
フィルム組成	PC		100				
	シラン粘土複合体a (*1)	重量部	5				
	シラン粘土複合体b (*2)			5	5		
	モンモリロナイト						5
樹脂重合工程	用いた分散体	A-Mo-DEG	○				
		E-Mo-MC		○	○		
重合剤	重合剤	ビスフェノールA	○				
	プレポリマー	ビスフェノールA+ホスゲン		○			
E-Mo-MCにPAR樹脂を溶解し、次いで脱溶媒した。					○		
PAR樹脂とモンモリロナイトを押出溶解混練した。							○
評価結果	平均アスペクト比		140	110	91		1.5(*3)
	分散粒子数	個/100 μm^2 ・wt%	125	99	70	未測定	2
	平均層厚	Å	101	123	143		2.7万(*4)
	最大層厚	Å	310	500	630		76万(*5)
	灰分率(JISK7052)	wt%	4.8	4.8	4.9	0.0	4.9
	粘度平均分子量(Mv)	$\times 10^4$	3.4	3.5	3.6	3.7	3.7
	引張弾性率(JISK7127)	kg/mm ²	276	251	240	196	195
	熱線膨張係数(ASTM C117)	cm/cm \cdot °C $\times 10^{-3}$	4.1	4.3	4.7	7.1	7.1
	中心線粗さ	μm	0.006	0.008	0.008	0.004	0.162
	ヘーズ(JISK7105)	%	1.5	1.7	2.0	0.8	39.2
	透湿度(JIS Z0208)	g/cm ² ・24hr	19.8	25.3	32.2	51.0	51.0

(*1): モンモリロナイトにA1120を導入したもの

(*2): モンモリロナイトにA1230を導入したもの

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(*4): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*5): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

[Translation done.]

